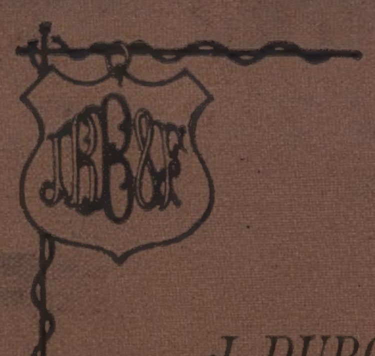
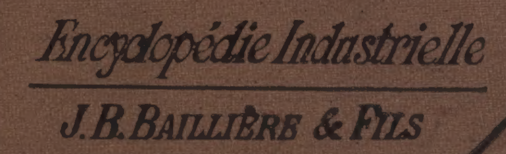
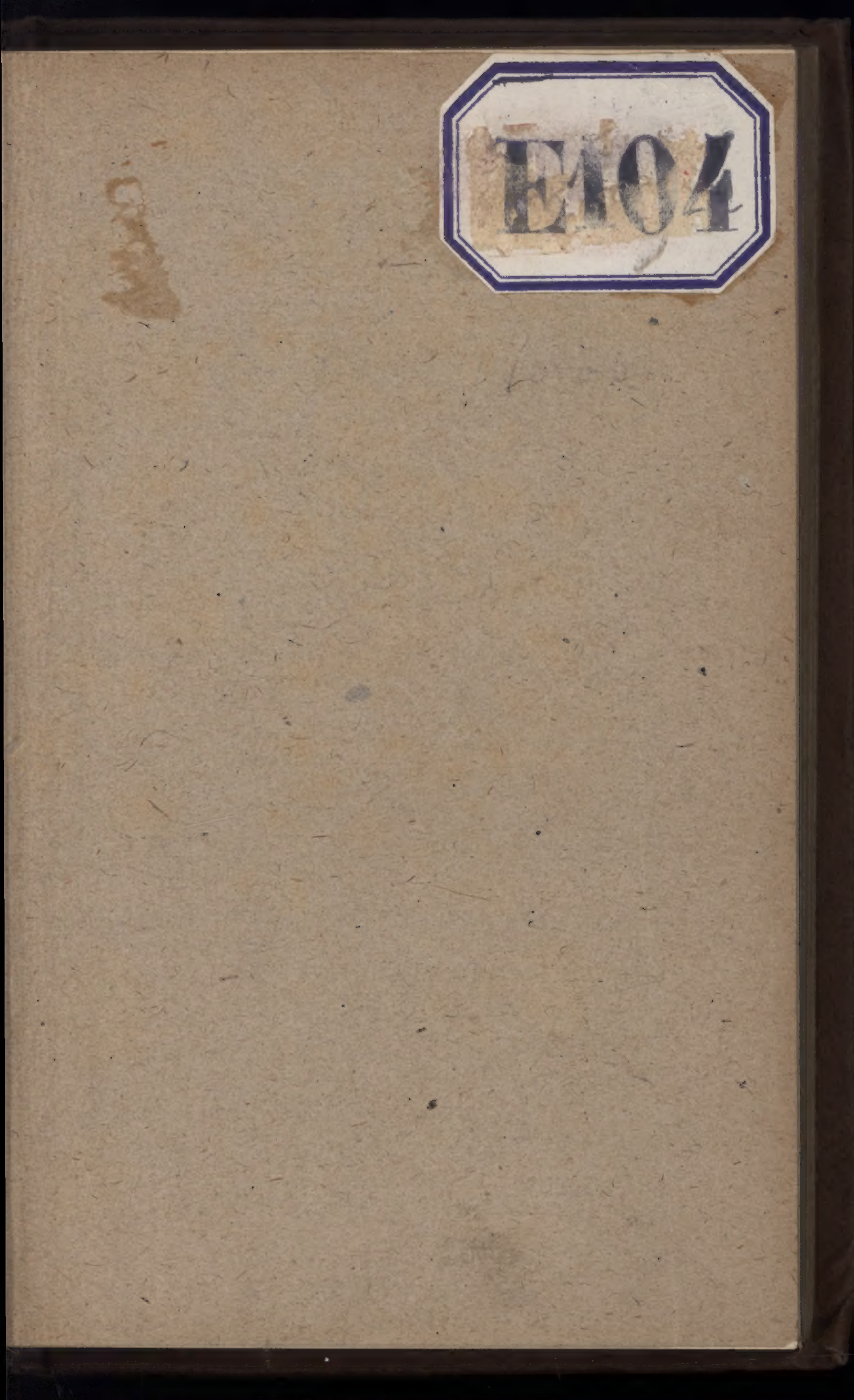


J. DUPONT

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES






E104

Les Matières colorantes et la Chimie de la teinture, par L. Tassart, ingénieur, répétiteur à l'Ecole centrale des arts et manufactures, chimiste de la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, 1890, 1 vol. in-16, de 296 pages, avec 26 figures, cartonné (B. C. U.).. 4 fr.

Matières textiles ; fibres d'origine végétale, coton, lin chanvre, jute, ramie ; fibres d'origine animale, laine et soie ; matières colorantes minérales, végétales et animales ; matières tannantes ; matières colorantes artificielles ; dérivés du triphényl-méthane, pthaléines ; matières colorantes nitrées et azoïques, indophénols, safranines, alizarines, etc. ; analyse des matières colorantes ; mordants d'alumine, de fer, de chrome, d'étain, etc. ; matières employées pour l'apprêt des tissus ; des eaux employées en teinturerie et de leur épuration.

L'Industrie et la Teinture, par L. Tassart, 1890, 1 vol. in-16, de 305 p., avec 55 fig., cart. (B.C.U.). 4 fr.

Le blanchiment du coton, de la laine et de la soie ; le mordançage ; la teinture à l'aide des matières colorantes artificielles (matières colorantes dérivées du triphénilméthane, phtaléines ; matières colorantes artificielles, safranine, alizarine, etc.) ; de l'échantillonnage ; manipulation et matériel de la teinture ; des fibres textiles, des fils et des tissus ; rinçage, essorage, séchage, apprêts, cylindrage, calendrage, glaçage, etc.

Couleurs et Vernis, par G. Halphen, chimiste au Ministère du commerce, 1894, 1 vol. in-16 de 388 pages, avec 29 figures, cartonné (E. I.)................................ 5 fr.

Ce livre présente l'ensemble des connaissances générales relatives à la fabrication des couleurs et vernis, tant au point de vue technique que dans leurs rapports avec l'art, l'industrie et l'hygiène.

On trouvera, réunis dans ce volume, tous les renseignements qui peuvent guider l'artiste ou l'artisan dans le choix des substances qu'il veut employer et le fabricant dans les manipulations qu'entraîne leur préparation. Il a été suivi une marche uniforme à propos de chaque couleur : la synonymie, la composition chimique, la fabrication, les propriétés et les usages. L'auteur a pu recueillir auprès des industries un grand nombre de renseignements pratiques sur les procédés les plus employés.

La Lumière et les Couleurs, au point de vue physiologique, par Aug. Charpentier, professeur à la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. in-16 de 352 pages, avec 22 fig. (B. S. C.).. 3 fr. 50

L'œil et la lumière. — Trois formations diverses de l'énergie lumineuse. — L'appareil visuel. — La rétine, sa structure, son origine, son excitation par la lumière. — La sensation au point de vue expérimental. — Le champ visuel. — La sensibilité lumineuse. — La perception des couleurs par les diverses parties de la rétine. — L'inertie rétinienne. — La sensibilité visuelle. — Photoptomètre différentiel. — La perception des différences de clarté. — L'intensité des sensations lumineuses ou colorées,

BAILLY (A.). — **L'Industrie du Blanchissage** et les Blanchisseries. 1896, 1 vol. in-16 de 383 p., avec 106 fig., cart. (*Encycl. industr.*).. 5 fr.

BLANCHON. — **L'Industrie des Fleurs artificielles et des Fleurs conservées**. Outillage et matériaux; fabrication, exécution des diverses fleurs; empreintes et moulages; fleurs conservées, naturalisées et desséchées. 1900, 1 vol. in-18 de 380 pages, avec 134 fig., cart. (*Bibl. des Conn. utiles*)... 4 fr.

CHARABOT. — **Les Parfums artificiels**. Musc artificiel, terpinéol, acétate de linalyle, rhodinol, œillet, néroline, citral, jacinthe, vanilline, aubépine, héliotropine, ionone, coumarine, etc. 1900, 1 vol. in-16 de 300 p., avec 25 figures, cartonné (*Encycl. indust.*).. 5 fr.

CUYER (E.). — **Le Dessin et la Peinture**, par E. Cuyer, professeur de dessin aux Écoles de la ville de Paris. 1896, 1 vol. in-16 de 304 p. avec 246 fig. (*Bibl. des Conn. utiles*)...... 4 fr.

HALLER (Albin). — **L'Industrie chimique**, par A. Haller, professeur à la Faculté des sciences de Paris, correspondant de l'Institut. 1895, 1 vol. in-16 de 348 p., avec fig. cart. (*Encycl. indust.*).. 5 fr.

JOULIN (G.). — **L'Industrie et le Commerce des Tissus**, par G. Joulin, chimiste au Laboratoire municipal, 1895. 1 vol. in-18 jés. de 346 p., avec 76 fig., cart. (*Encycl. indust.*)... 5 fr.

MANGET. — **Tableaux synoptiques pour l'analyse des Tissus et des Fibres textiles**, 1902. 1 vol. in-16, 80 p. avec fig., cart. (Collection Goupil)........................... 5 fr. 50

TRILLAT. — **L'Industrie chimique en Allemagne**; son organisation scientifique, commerciale et économique. 1900, 1 vol. in-16, 500 p. et fig., cartonné (*Encyclop. industr.*). 5 fr.

VERNOIS. — **Accidents produits par l'emploi de Verts arsenicaux**, in-8, 30 pages.......................... 1 fr. 50

VIGNON. — **La Soie**, au point de vue scientifique et industriel, par L. Vignon, maître de conférences à la Faculté des sciences, sous-directeur de l'École de chimie industrielle de Lyon. 1890, 1 vol. in-16 de 359 pages, avec 81 figures, cartonné...... 4 fr.

VOINESSON de LAVELINES. — **L'Industrie des Cuirs et Peaux**, 1894. 1 vol. in-18 jésus de 451 p., avec 88 fig., cart (*Encycl. indust.*).. 5 fr.

ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE

L'INDUSTRIE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DU MÊME AUTEUR

Manuel opératoire de Chimie organique (en collaboration avec M. P. Freundler). 1899, 1 vol. in-8, 315 p., avec 40 fig.

Les Huiles essentielles et leurs principaux constituants (en collaboration avec MM. Charabot et Pillet). 1899, 1 vol. in-8, 1000 p., avec 15 fig.

Deuxième supplément au Dictionnaire de Chimie de Ad. Wurtz, publié sous la direction de Ch. Friedel. — Justin Dupont, secrétaire de la Rédaction. 1896-1902. 4 vol. in-8.

1799-01. — Corbeil. Imprimerie Ed. Crété.

L'INDUSTRIE

DES

MATIÈRES COLORANTES

PAR

Justin DUPONT

PROFESSEUR A L'INSTITUT COMMERCIAL, CHARGÉ DE CONFÉRENCES TECHNOLOGIQUES
A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

PRÉFACE

Par Ch. LAUTH

Directeur de l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris

---

Avec 31 figures intercalées dans le texte



PARIS

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

19, rue Hautefeuille, près le boulevard Saint-Germain

1902

PRÉFACE

Il y a cinquante ans environ les industries qui consomment des matières colorantes utilisaient exclusivement des produits fournis par la nature, c'est-à-dire la garance, les bois de teinture, l'indigo, la cochenille, etc. Nul ne pensait à cette époque qu'on pourrait arriver à les remplacer par des substances préparées de toutes pièces dans le laboratoire du chimiste ; nul ne pouvait supposer qu'on était à la veille d'une véritable révolution. La fabrication industrielle de l'acide picrique (1845), celle de la murexide (1855) en furent les premiers symptômes.

En 1856, un savant anglais, M. Perkin, fit voir que l'oxydation des bases organiques connues sous le nom d'*anilines* donnait naissance à une couleur violette, douée de remarquables propriétés tinctoriales. On généralisa ces réactions et l'on constata que le goudron de houille, ce résidu encombrant de la fabrication du gaz d'éclairage, ren-

ferme des corps de fonctions diverses qui, soumis à des traitements appropriés, peuvent donner naissance à des produits colorants très variés. Depuis cette époque on a préparé des milliers de couleurs artificielles. Leur étude a provoqué des travaux scientifiques d'un haut intérêt : elle a fait connaître des espèces chimiques nouvelles ; elle a permis de réaliser la synthèse des matières colorantes naturelles les plus précieuses.

Cette branche de la chimie organique a pris une grande importance non seulement à cause du développement colossal des industries qui en dérivent, mais encore par l'intérêt scientifique qui s'attache à leurs produits et par les discussions théoriques que soulève leur constitution.

L'étude des matières colorantes constitue aujourd'hui une partie de l'enseignement officiel de la chimie ; elle figure dans ses programmes. Il importe de la faciliter.

De nombreux ouvrages ont été publiés sur ces questions ; certains d'entre eux ont une importance et une valeur considérables, mais ce sont des traités complets, trop développés pour pouvoir être consultés facilement par ceux qui veulent avoir de ce sujet une simple vue d'ensemble.

M. Mamy, professeur au lycée de Poitiers, avait cherché à combler cette lacune ; mais ses inté-

ressantes *Notions générales sur la constitution des matières colorantes artificielles* remontent à une dizaine d'années.

M. Justin Dupont, ancien élève de l'École de physique et de chimie industrielles de Paris, dont les travaux ainsi que les publications scientifiques sont bien connus, a pensé qu'il rendrait service aux étudiants et aux jeunes savants en présentant un volume élémentaire sur cette partie de la chimie, qu'il professe à l'Institut commercial de Paris.

Telle est l'origine de son livre sur l'*Industrie des matières colorantes*.

Le plan qu'il a adopté est simple et logique : après avoir consacré quelques lignes à la théorie générale des *matières colorantes* et montré ce qui les différencie des *corps colorés*, il expose les idées de M. Witt sur leur constitution chimique; puis il fait connaître les anciennes théories émises sur les *lois de la teinture* et celles que M. Léo Vignon et M. Witt ont récemment fondées sur les phénomènes de la dissociation et de la dissolution.

Ces principes exposés, il entre dans son sujet même qu'il divise en trois parties : les matières colorantes naturelles, les matières colorantes artificielles, l'application des matières colorantes.

La première partie, sommaire mais suffisante, donne des renseignements précis et intéressants

sur l'histoire, les propriétés, les caractères des *colorants naturels*.

Dans la seconde partie (qui forme la presque totalité du volume), l'auteur, après un rapide historique des découvertes qui se sont succédé depuis 1856 jusqu'à ces dernières années, fait connaître d'abord les *matières premières* extraites du goudron, puis les *dérivés intermédiaires* entre elles et les couleurs elles-mêmes. Ces chapitres renferment des indications utiles sur la constitution et la préparation de beaucoup de ces intermédiaires, négligés dans nos ouvrages de chimie et dont on ne trouverait la description que dans les brevets d'invention. Puis il aborde l'histoire même des *matières colorantes* : il a adopté dans cet exposé les divisions, classiques aujourd'hui, qui rangent les colorants en un certain nombre de familles d'après leurs fonctions chimiques. Il indique le caractère de chacune de ces séries de corps, leur mode de formation, puis leurs propriétés et les procédés usités pour leurs préparations ; dans chacune d'elles il choisit les types les plus intéressants par leur importance technique ou par l'originalité de leur fabrication.

Le lecteur, sans lassitude, est ainsi mis au courant des faits principaux qui caractérisent cette industrie si complexe.

Je ne signalerai que les chapitres les plus importants de cet exposé :

Les colorants azoïques, qui y occupent une place capitale et justifiée ; puis les dérivés de l'anthracène (alizarine, etc.), ceux du triphénylméthane (fuchsine, violet de Paris, phtaléines, etc.), les thiazines (bleu méthylène), les corps aziniques (safranines et indulines).

Un chapitre très substantiel est consacré à l'indigotine et aux synthèses qui ont permis de la préparer artificiellement.

Dans une dernière famille sont classés les produits dont la constitution est encore inconnue, le noir d'aniline et les colorants sulfurés.

La troisième partie du volume expose les *méthodes d'application des matières colorantes*. On y fait connaître les caractères et les propriétés des principales fibres employées dans la fabrication des tissus, la laine, la soie, le coton. La diversité de ces propriétés entraîne la nécessité d'adopter pour la teinture de chaque fibre des méthodes spéciales que l'auteur indique avec précision et à l'aide de bons exemples.

Ce volume substantiel et consciencieux atteint bien le but qu'a visé M. Justin Dupont : il rendra incontestablement service aux jeunes savants qui ne veulent faire de ces questions qu'une étude

sommaire ; il sera non moins utile à ceux qui se préparent aux examens de la licence ès sciences.

Je me fais un plaisir de le présenter au public et je souhaite que le succès récompense les efforts de l'homme distingué qui en est l'auteur.

Ch. Lauth,

Directeur de l'École de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris.

L'INDUSTRIE

DES

MATIÈRES COLORANTES

GÉNÉRALITÉS

Avant d'entreprendre l'étude des matières colorantes naturelles et artificielles et de leurs applications, nous devons consacrer quelques lignes rapides à la Théorie générale de la nature des matières colorantes et de leur fixation sur les fibres textiles. Ne pouvant ici traiter le sujet que dans sa plus grande généralité, nous renvoyons le lecteur désireux de l'approfondir davantage à l'article écrit avec tant de clarté et de compétence en 1894 par M. Nœlting (1).

THÉORIE DES MATIÈRES COLORANTES

Un *corps coloré* est celui qui, absorbant une partie des rayons lumineux dont se compose la lumière blanche, en réfléchit une autre partie.

La *couleur* du corps est la résultante de ces rayons réfléchis.

(1) *Deuxième Supplément au Dictionnaire de Wurtz*, I, 1263.

Un grand nombre de composés du carbone sont colorés. Ce sont ceux qui contiennent, à côté du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et, le plus souvent, de l'azote.

La couleur de ces corps est en relation directe avec l'arrangement des atomes dans la molécule : en effet, un grand nombre de substances colorées ont des isomères incolores. Tel est le cas des quatre corps, cités par M. Nœlting, répondant à la formule brute $C^{19}H^{18}Az^{3}Cl$:

$C \begin{cases} Az \langle {H \atop C^6H^5} \\ = Az.C^6H^5.HCl \\ Az \langle {H \atop C^6H^5} \end{cases}$	Chlorhydrate de triphénylguanidine. *Incolore.*
$C \begin{cases} C^6H^5.AzH^2 \\ = Az.C^6H^5.HCl \\ Az.C^6H^5 \end{cases}$	Chlorhydrate de l'amidine p-amido-benzoïque. *Incolore.*
$C \begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ = Az.C^6H^5.HCl \\ C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$	Chlorhydrate de la diamidobenzophénone-phénylimide. *Jaune orangé.*
$C \begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4 = AzH^2Cl \end{cases}$	Chlorhydrate de para-rosaniline. *Vert à l'état solide; rouge intense en solution.*

La plupart des matières colorantes organiques, presque toutes, appartiennent à la série aromatique ou pyridique ; quelques-unes à la série du furfurane, du thiophène ou du pyrrol. A peu près toutes paraissent contenir un noyau d'atomes réunis en chaîne fermée. Des idées précises sur le rapport entre la constitution chimique des corps et leur couleur furent émises pour la première fois par M. O.-N. Witt (1). Les hydrocarbures aromatiques sont incolores. Par l'introduction de certains groupements fonc-

(1) *D. chem. G.*, **9**, 522. (1876).

tionnels, $-AzO^2$, $-Az=Az-$, $-O-O-$, $-HAz-AzH-$, etc., que M. Witt appelle *chromophores*, ils acquièrent la propriété de fournir des colorants ; ils deviennent *chromogènes.*

Ces chromogènes, par eux-mêmes, sont en général peu colorés et ne montrent aucune affinité pour les fibres. Par l'introduction de *groupes salifiables*, OH, AzH^2, ils prennent une coloration plus intense, en même temps qu'une affinité marquée pour les fibres. M. Witt appelle ces groupements OH et AzH^2, qui exaltent la couleur et le pouvoir colorant, *auxochromes.*

Telle est la théorie de M. Witt. Bien qu'on puisse lui faire des objections, elle explique néanmoins d'une façon satisfaisante la généralité des phénomènes observés.

MM. Hartley, Krüss et Schütze ont fait d'intéressantes observations qui jettent un nouveau jour sur la théorie des matières colorantes. Ces savants ont étudié comparativement les spectres d'absorption de diverses matières colorantes et ceux de ces mêmes matières modifiées par l'introduction de groupements caractéristiques, CH^3, C^2H^5, OCH^3, SO^3H, CO^2H, Cl, Br, etc. Ils ont remarqué qu'un même groupement avait toujours pour effet de déplacer les bandes d'absorption d'un même côté du spectre.

La plupart des matières colorantes sont transformées par l'action des agents réducteurs en dérivés incolores, les *leucodérivés*, qui, sous l'influence des oxydants, régénèrent en général le colorant primitif. Dès 1868, MM. Græbe et Liebermann appelèrent l'attention sur ce fait et émirent l'opinion que la perte du pouvoir colorant était corrélative de la saturation du composé coloré non

saturé. Ainsi la *quinone*, jaune, qu'on représentait à cette époque par la formule

$$C^6H^4\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle$$

se transforme par réduction en *hydroquinone* blanche

$$C^6H^4\langle \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix}$$

Cette conception s'est trouvée vérifiée par l'ensemble considérable des faits observés depuis cette époque. Tous les produits de substitution des quinones sont colorés, tandis que ceux des hydroquinones sont incolores.

Les matières colorantes azoïques, inconnues en 1868, dont le nombre est aujourd'hui considérable, dérivent du type non saturé

$$R - Az = Az - R''.$$

Par réduction, elles se transforment en produits incolores dérivés du type

$$R - AzH - AzH - R'.$$

Ces exemples pourraient être multipliés. Nous bornerons là notre aperçu de la théorie des matières colorantes.

THÉORIES DE LA TEINTURE

La définition précise de la teinture a été donnée, il y a déjà longtemps, par Chevreul : « L'art de teindre consiste à imprégner aussi profondément que possible le ligneux, la soie, la laine et la peau de matières colorées qui y restent fixées *mécaniquement* ou par *affinité chimique* ou à la fois *par affinité et mécaniquement*.

Plongeons un écheveau de coton dans une solution de bichromate de potasse; il en sort coloré; mais un simple lavage à l'eau enlève la totalité du sel, dont la solution avait été simplement absorbée par capillarité. Il n'y a pas eu *teinture*.

Si, au lieu d'un écheveau de coton, nous trempons dans la même solution un écheveau de laine, il en sort jaune, et le lavage n'enlève pas la totalité du sel absorbé. L'analyse de la solution montre qu'elle renferme, à côté du bichromate, du chromate neutre; le tissu a décomposé la solution, lui a pris une partie de son acide chromique. Cet acide chromique s'est fixé sur la fibre où, par suite d'une action réductrice spéciale, il s'est trouvé transformé, entièrement ou partiellement, en chromate d'oxyde de chrome. La laine s'est *teinte* (ou plus exactement *mordancée*) en oxyde de chrome.

Si nous plongeons dans des solutions d'acide picrique, d'un sel de rosaniline, de carmin d'indigo, des tissus de coton, de lin, de soie et de laine, tous en sortent colorés. Mais au lavage, le coton et le lin, tissus végétaux, abandonnent complètement la couleur, tandis que la soie et la laine, tissus animaux, la retiennent énergiquement. Avec ces derniers, il y a eu *teinture*.

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer ce phénomène de la teinture.

La première en date, connue sous le nom de *Théorie mécanique*, est aujourd'hui abandonnée. Elle admettait que les particules de matière colorante abandonnaient peu à peu le bain de teinture pour venir se fixer entre les molécules des fibres textiles. Il existe cependant des cas, très rares il est vrai, où cette explication serait suffisante. La laine, manœuvrée dans des bains contenant

en suspension à l'état très divisé de l'outremer, du vert Guignet, des ocres, du vermillon et quelques autres pigments, se teint, par une simple action mécanique, en nuances très claires, mais inaltérables. Dans le même ordre de phénomènes rentre l'azurage du linge. Mais ce sont là des faits isolés.

Une autre théorie, qui rend beaucoup mieux compte des faits, est la *Théorie chimique*, qui est le plus généralement adoptée aujourd'hui. Elle admet que les phénomènes de la teinture sont d'ordre chimique, ce qui est mis en évidence par les observations suivantes.

Si l'on plonge pendant quelques heures des étoffes de laine, de soie ou de coton dans la dissolution d'un sel de peroxyde de fer, de préférence d'un sel basique, elles en sortent colorées en brun. Elles ont enlevé au bain une certaine quantité de peroxyde de fer, soit sous forme d'oxyde, soit sous forme d'un sel plus basique, car, dans le bain restant, le rapport entre l'acide et la base n'est plus le même que dans la liqueur primitive : la quantité d'acide est devenue relativement plus forte. Par *affinité chimique*, le tissu a enlevé à la solution une partie de son oxyde, il s'est *teint en peroxyde de fer*. C'est ce que nous avons vu plus haut déjà, avec la laine et le bichromate de potasse ; c'est ce qui se passe également avec un sel d'alumine basique.

Les fibres sont donc susceptibles d'être le siège de réactions chimiques, dues à ce qu'elles possèdent elles-mêmes des caractères *basiques* ou *acides* (fibres animales) ou *alcooliques* (fibres végétales).

M. Jacquemin a montré qu'un échantillon de soie ou de laine, trempé dans une solution *incolore* de la base

rosaniline, se teint avec la couleur des sels de rosaniline. La fibre joue donc ici le rôle d'acide.

Nous reviendrons sur ces propriétés des fibres textiles lorsque nous les étudierons spécialement, dans la troisième partie. Ainsi le coton, grâce à l'existence de ses oxhydryles alcooliques, fixera des matières acides, telles que le tanin et les acides sulfoléiques. Les fibres animales, douées de propriétés tantôt basiques, tantôt acides, suivant les milieux où elles se trouvent, fixent directement la plupart des matières colorantes artificielles, sur bain neutre ou acide, plus rarement sur bain alcalin. Par contre, les couleurs se fixant directement sur la cellulose ne sont qu'en nombre très restreint. De ce nombre sont les dérivés azoïques de la benzidine et de ses homologues, les couleurs sulfurées du genre du cachou de Laval, et, parmi les colorants naturels, le curcuma, le carthame, le cachou.

Ces couleurs qui teignent directement la fibre portent le nom de *colorants substantifs*. Un certain nombre d'autres colorants, aussi bien sur laine que sur coton, ne se fixent — ne *tirent* — que peu ou point, ou s'ils tirent, ne donnent que des nuances faibles et peu solides. Au contraire, ils donnent des nuances très belles et très résistantes sur la fibre préalablement teinte ou *mordancée* avec des oxydes métalliques. Ces colorants sont désignés sous le nom de *colorants adjectifs* : de ce nombre sont, par exemple, les dérivés de l'anthraquinone (alizarine, purpurine, orangé d'alizarine), et presque tous les colorants naturels : campêche, bois rouge, cochenille, gaude, etc. M. Hummel, se basant sur le fait que les couleurs substantives ne donnent jamais qu'une seule teinte, tandis que les couleurs adjectives donnent des

teintes différentes suivant la nature de l'oxyde métallique auquel on les combine, donne aux premières le nom de *monogénétiques*, aux secondes celui de *polygénétiques*. Ainsi, pour donner un exemple, la fuchsine teint toujours en rouge; l'alizarine, au contraire, donne avec l'alumine des rouges, avec le fer des violets et des noirs, avec le chrome des grenats, avec l'urane des gris et des noirs, avec l'étain des orangés, avec le nickel des violet clair. Comme nous l'avons dit plus haut, peuvent fonctionner comme mordants, non seulement les oxydes métalliques à caractère basique, mais encore des corps à réaction acide, tels que le tanin et l'acide sulfoléique. Il faut évidemment choisir le mordant convenable suivant les propriétés chimiques de la fibre et de la matière colorante qu'il s'agit de fixer. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur cette importante question du mordançage.

Un autre fait vient donner un appui à cette théorie chimique de la teinture. Outre le mordançage, d'autres traitements chimiques peuvent venir modifier la réaction de la fibre, et par conséquent lui donner pour certaines couleurs une affinité qu'elle ne possédait pas. La laine *chlorée* acquiert des propriétés acides qui la rendent plus apte à fixer les matières colorantes basiques. La cellulose traitée par les agents oxydants (oxycellulose) prend également un caractère acide qui lui permet de fixer les couleurs basiques; au contraire, le traitement en vase clos par l'ammoniaque (amidocellulose de M. Vignon) lui confère la propriété de fixer les colorants acides.

Un fait extrêmement intéressant est que, de même que le tanin, l'acide sulfoléique et les oxydes métalliques, certaines matières colorantes substantives jouissent

aussi de la propriété d'attirer d'autres colorants, jouant ainsi le rôle de véritables mordants. C'est le cas des couleurs azoïques de la benzidine et des couleurs sulfurées. La nuance obtenue est généralement la résultante de celle des deux colorants.

Telle est la théorie chimique de la teinture. Si on lui a fait d'assez sérieuses objections, qu'il est difficile de réfuter au point de vue théorique pur, elle est très suffisante pour expliquer les phénomènes connus de la teinture, et pour guider le praticien dans son travail. C'est pourquoi nous l'avons exposée avec quelque détail.

Comme corollaire, nous devons donner la classification des matières colorantes au point de vue de leur fixation sur la fibre. On peut les diviser en trois classes :

1° *Matières basiques*, comprenant tous les sels des bases colorées : fuchsine, safranine, bleu méthylène, etc. ;

2° *Matières phénoliques*, à caractère faiblement acide, comprenant l'alizarine et ses congénères, ainsi que la plupart des colorants naturels ;

3° *Matières acides*, comprenant les dérivés nitrés et sulfonés, les fluorescéines bromées, etc.

Les dérivés de la benzidine et leurs analogues sont également, par leurs caractères chimiques, des colorants acides ; toutefois leur mode d'emploi est différent.

Enfin, il est des couleurs à réaction neutre, telles que l'indigo. Comme nous le verrons, ce colorant nécessite un mode d'application spécial.

A côté de la théorie chimique, mentionnons la *Théorie de la dissociation* de M. Léo Vignon, et la *Théorie de la dissolution* de M. Witt.

M. Vignon admet également que les phénomènes de la teinture sont d'ordre chimique ; mais, outre les règles

ordinaires de l'action chimique proprement dite, il fait intervenir les phénomènes de dissociation qui se produisent au sein des dissolvants.

L'exposé détaillé de la théorie de M. Witt, très ingénieuse et très séduisante, ne saurait malheureusement trouver place dans notre cadre restreint.

Son auteur l'a élaborée afin d'expliquer certains phénomènes incompatibles avec la théorie chimique simple. Ainsi un tissu de soie teint en fuchsine, qui résiste à l'action d'un bain de savon, abandonne complètement son colorant quand on le plonge dans l'alcool absolu. Pour expliquer ces faits, M. Witt considère les phénomènes de la teinture comme des phénomènes de dissolution, la couleur se partageant entre deux dissolvants : l'un liquide, le bain de teinture; l'autre solide, la fibre. Il y a teinture lorsque le pouvoir dissolvant de la fibre pour la couleur est plus grand que celui de l'eau. Si le pouvoir dissolvant de la fibre est moindre que celui de l'eau, on peut teindre néanmoins, en diminuant le pouvoir dissolvant de l'eau ou en augmentant celui de la fibre. Les phénomènes du mordançage s'expliquent avec la même facilité.

Ce que nous venons d'exposer suffira pour rendre compréhensible ce qui va suivre, c'est-à-dire la description des matières colorantes naturelles et artificielles. Certains points seront repris avec détails dans la troisième partie, lorsque nous décrirons les méthodes de teinture.

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

Dès la plus haute antiquité les hommes ont su fixer sur les étoffes les matières colorantes que leur fournissait la nature. La preuve s'en trouve dans les plus anciens écrits qui nous aient été conservés. Pline rapporte que les Égyptiens savaient imprimer sur leurs étoffes des figures colorées qui duraient autant que l'étoffe elle-même. Le même auteur fait également, d'une façon certaine, mention de l'indigo. Enfin tout le monde a entendu parler de la fameuse *pourpre de Tyr*, que les Phéniciens savaient extraire d'une variété de coquillage.

Pendant des siècles les colorants naturels ont seuls été connus, et l'art du teinturier a su s'en contenter pour composer des nuances dont l'éclat et la solidité font encore aujourd'hui notre admiration dans les musées. Depuis l'apparition de la multitude de couleurs dérivées du goudron de houille que la chimie a su créer, la plupart des colorants naturels ont vu leur emploi diminuer, l'application des nouveaux venus présentant pour le teinturier d'incontestables avantages.

C'est ainsi que l'alizarine artificielle, presqu'à ses débuts, a remplacé complètement la garance ; que la

cochenille, l'orseille, les bois jaunes et rouges, le carthame et bon nombre d'autres produits naturels, perdent de jour en jour de leur importance devant la concurrence des azoïques; que tout récemment, enfin, nous avons vu s'ouvrir la lutte entre l'indigo naturel et l'indigotine synthétique. Tandis que la garance et l'indigo n'ont pu être jusqu'ici remplacés que par leurs principes colorants même, obtenus à l'état de pureté par voie de synthèse chimique, d'autres colorants, tels que la cochenille, l'orseille, le curcuma, le bois rouge, etc., ont trouvé des concurrents redoutables dans des composés d'une constitution chimique toute différente, mais présentant sur eux une supériorité par l'éclat et la solidité des nuances obtenues, et surtout par la facilité d'application.

Dans les pages qui vont suivre nous allons passer en revue ces colorants naturels, glissant rapidement sur ceux d'entre eux qui ne présentent plus qu'un intérêt pour ainsi dire rétrospectif.

CHAPITRE PREMIER

BOIS DE TEINTURE

Sous le nom générique de *bois de teinture* on désigne un certain nombre d'espèces de bois qui renferment des matières colorantes ou des matières susceptibles de devenir colorantes par des réactions chimiques simples. La plupart d'entre eux sont fournis par des arbres originaires des contrées tropicales; cependant un certain nombre sont originaires de nos climats ou s'y sont facilement acclimatés. Nous allons les passer rapidement en revue.

BOIS DE CAMPÊCHE

Le *bois de campêche* ou *bois d'Inde*, ou simplement *campêche*, est le plus important de ces produits. Il doit son nom à la baie de Campêche, au Mexique, d'où il est originaire. On le trouve également dans toute l'Amérique méridionale, à la Jamaïque, à Saint-Domingue. Il a été importé en Europe lors de la découverte de l'Amérique. L'arbre qui le fournit est l'*Hematoxylum campechianum* L., de la famille des Légumineuses. C'est un arbre de petite taille dont le tronc, rarement plus gros que la cuisse, porte des rameaux flexueux, étalés, cylindriques et couverts de ponctuations; suivant les endroits où on le

cultive, il porte des épines ou bien il en est dépourvu. Le cœur du bois est seul exporté, dépouillé de l'écorce et de l'aubier qui ne renferment point de matière colorante. Sa couleur est jaune rougeâtre quand la coupure est fraîche. Sous l'influence de l'air et de l'humidité, il acquiert, du moins à l'extérieur, une coloration rouge noirâtre.

On trouve sur le marché de Londres quatre sortes de bois de campêche : le *Campeachy*, le *Honduras*, le *Saint-Domingue* et le *Jamaïca*.

D'après M. Lecomte (1), la France importe et utilise annuellement environ 100 000 000 de kilogrammes de bois de campêche en bûches. Il y a d'ailleurs décroissance dans son emploi : 106 942 240 kilogrammes en 1894, et seulement 71 229 809 kilogrammes en 1898.

Les principaux pays expéditeurs sont Haïti, les possessions anglaises d'Amérique, le Mexique, la République Argentine et le Guatemala. La Guadeloupe et la Martinique en expédient également, mais en faible quantité.

La matière colorante du bois de campêche a été étudiée d'abord par Chevreul, ensuite par Erdmann. Ces savants ont extrait du bois un produit défini qui a reçu le nom d'*hématine* ou *hématoxyline*.

L'hématoxyline est incolore et demeure telle si on la préserve du contact de l'air. Mais dès qu'elle est soumise à l'action de l'oxygène, elle s'oxyde et se transforme en la matière colorante, l'*hématéine* :

$$\underset{\text{Hématoxyline.}}{C^{16}H^{14}O^{6}} + O = H^{2}O + \underset{\text{Hématéine.}}{C^{16}H^{12}O^{6}}.$$

L'hématéine cristallise avec une quantité d'eau variable

(1) Lecomte, *La production agricole et forestière dans les colonies françaises.*

suivant les conditions de l'expérience. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

L'hématine se trouve dans le bois, partie à l'état libre, partie à l'état de *glucoside*. Les glucosides sont des composés très abondants dans le règne végétal, qui jouissent de la propriété de se dédoubler par hydrolyse, c'est-à-dire par fixation des éléments de l'eau, en glucose et en un composé particulier à chaque glucoside. Nous en trouverons d'autres exemples dans ce qui va suivre. Il est donc nécessaire, pour tirer du bois toute l'hématine qu'il renferme, de provoquer le dédoublement du glucoside. Ce dédoublement s'effectue simplement par le fait d'une fermentation particulière, qui s'établit spontanément au sein du bois abandonné à lui-même dans un état de division convenable.

Le bois de campêche, comme les autres bois tinctoriaux, s'emploie en teinture à l'état de solution dans l'eau bouillante. Nous allons y revenir. Cette décoction aqueuse de campêche présente, vis-à-vis des divers agents chimiques, un certain nombre de réactions qu'il convient de signaler ici :

Acides étendus.	Coloration jaune.
— concentrés.	Coloration rouge.
Hydrogène sulfuré.	Décoloration.
Acide sulfureux.	Coloration jaune.
Alcalis.	Coloration rouge, puis violette.
Hydrate stanneux.	Laque violacée.
— stannique.	Coloration rouge.
Sels de fer.	Précipité noir bleuâtre.
— de cuivre.	— bleu.
— de zinc.	— pourpre foncé.
Bichlorure de mercure.	— orangé.
Nitrate de bismuth.	— violet intense.
Aluminate de soude.	— bleu violacé, insoluble dans un excès.

C'est la formation de ces laques colorées avec les oxydes métalliques qu'on utilise en teinture pour produire des noirs et pour faire des remontages sur indigo. Cette question sera traitée en détail dans la troisième partie. Le campêche est un des produits naturels qui ont réussi à résister sans trop de désavantage à l'assaut des colorants artificiels, et la préparation de ses extraits occupe actuellement en France un certain nombre d'usines. Nous allons revenir sur cette question.

BOIS ROUGE OU BOIS DU BRÉSIL

Comme le campêche, ce bois est fourni par un arbre de la famille des Légumineuses. C'est également un bois dur et compact, de couleur jaune rougeâtre lorsqu'il est fraîchement coupé, passant au noir sous l'action de l'air. On le trouve aux Indes-Orientales, dans l'Amérique méridionale, en Chine et au Japon. Le plus estimé, connu sous le nom de *bois de Pernambouc*, vient du Brésil et de la Jamaïque. Il est fourni par le *Cœsalpina crista.* Ensuite vient le *bois de Sainte-Marthe* et du *Nicaragua*, produit par le *Cœsalpina echinatos.*

Enfin vient le *bois du Brésil* proprement dit, du *Cœsalpina brasiliensis* qui a un pouvoir colorant moitié moindre que le bois de Pernambouc. D'autres variétés portent les noms de *bois du Japon*, *brésillet*, *bois de Californie*, de *Colombie*, de *Bahia.*

Le bois du Brésil renferme une matière incolore analogue à l'hématoxyline, la *brésiline.* Sous l'action de l'oxygène, cette brésiline se transforme en la matière colorante, la *brésiléine :*

$$\underset{\text{Brésiline.}}{C^{16}H^{14}O^{5}} + O = H^{2}O + \underset{\text{Brésiléine.}}{C^{16}H^{12}O^{5}}$$

Elle se trouve également dans le bois à l'état de glucoside. Il semble bien démontré qu'une fermentation spéciale intervient ici également et effectue la production de la matière colorante.

BOIS DE SANTAL

Le bois de santal employé par les teinturiers est fourni par le *Pterocarpus santalinus*, qui croît en abondance à Ceylan, dans les Indes orientales et dans diverses autres régions. Sa matière colorante, la *santaline*, analogue à l'hématine et à la brésiléine, répond à la formule $C^{15}H^{14}O^{5}$. Elle se distingue de la brésiléine en ce qu'elle est presque insoluble dans l'eau, même bouillante. C'est une matière cristalline rouge, soluble en donnant une solution d'un rouge violacé dans les liqueurs alcalines. Ces dissolutions donnent des laques avec les sels métalliques.

Au bois de santal se rattachent le *caliatour*, le *bois de Madagascar*, le *barwood* fourni par le *Bahia nitida* qui croît en Afrique, le *camwood* et le *sanderswood*. Toutes ces variétés de bois sont employées, en petite quantité, pour nuancer certains tons.

BOIS JAUNE

Le *Morus tinctoria*, arbre de la famille des Urticacées qui croît aux Indes orientales, dans l'Amérique du Sud et dans certaines parties de l'Amérique du Nord, fournit un bois que les teinturiers désignent sous différents noms : mûrier des teinturiers, bois de Brésil jaune, vieux fustic.

Ce bois est dur, léger, cassant ; il arrive en bûches d'environ 50 kilogrammes. On en distingue plusieurs variétés sous les noms de *bois de Cuba*, *bois jaune du Brésil*, *bois de Porto-Rico*, *de Carthagène*, *de Macaraibo*, *de Saint-Domingue*, etc. Les meilleures qualités sont les plus dures, les moins piquées, offrant une belle couleur jaune et de nombreuses veines rougeâtres.

Le bois jaune renferme deux matières colorantes qui se séparent facilement l'une de l'autre par leur différence de solubilité dans l'eau.

La moins soluble a reçu le nom de *morin*, la plus soluble ceux d'*acide morintannique* et de *maclurine*.

D'après des travaux plus récents, l'acide morintannique et la maclurine seraient des composés différents.

Le morin se présente sous la forme de cristaux brillants, d'un jaune brun, très peu soluble dans l'eau. Sa constitution chimique n'est pas connue.

Il n'en est pas de même pour l'acide morintannique, qui possède les réactions des phénols et qui peut vraisemblablement être représenté par la formule

O OH
OH — C — OH
OH
OH O

Ce composé a acquis une nouvelle importance technique par suite de l'application qu'en a faite M. E. Bedford.

Grâce à sa fonction phénol, il peut être copulé avec les diazoïques, notamment avec le sulfate de diazobenzène et le chlorure de diazonaphtalène, en donnant des azoïques

employés pour la teinture de la laine. Ces composés, désignés sous le nom de *Fustine brevetée*, seront décrits plus loin.

BOIS DE FUSTEL

Ce bois porte encore les noms de *fustel jaune*, *fustic*, *bois de Hongrie* ou *du Tyrol*. Il est fourni par un arbrisseau du genre des sumacs (*Rhus cotinus*), de la famille des Térébinthacées, qui croît dans toutes les régions où la température est assez élevée. On l'appelle encore *sumac à perruque*, à cause des houppes capillaires qui succèdent généralement à ses fleurs à la place des fruits qui avortent. Le bois est dur, compact, d'une belle couleur jaune.

La décoction de bois de fustel renferme plusieurs principes colorants, dont l'un jaune et l'autre rouge, et une matière astringente différente du tanin. Ces matières colorantes sont fort peu connues. La matière jaune a été appelée *fustine* par Chevreul ; elle ressemble beaucoup à la quercétine, bien qu'elle ne doive pas être confondue avec elle.

Le bois de fustel a été employé pour la teinture de la laine. Il donne de belles nuances orangées avec les mordants d'alumine. Mais ces nuances sont très fugaces. Associé à la garance, à la gaude et à la cochenille, il a trouvé quelque emploi. En Turquie et dans le Tyrol, il est encore usité pour le tannage des cuirs fins qui doivent être teints en jaune ou en rouge.

QUERCITRON

Le quercitron s'extrait de l'écorce d'une sorte de chêne, le chêne jaune, *Quercus tinctoria*, qui croît dans l'Amérique du Nord. L'écorce broyée est expédiée en Europe de



Fig. 1. — Quercitron.

Philadelphie, de New-York et de Baltimore. Chevreul a isolé la matière colorante du quercitron, et l'a nommée *quercitrin*. Elle est accompagnée d'une forte proportion de tanin, qu'on peut isoler à l'état de combinaison avec la gélatine.

Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, le quercitrin se dédouble en isodulcite et *quercétine* :

$$\underset{\text{Guercitrin.}}{C^{36}H^{38}O^{20}} + 3H^2O = \underset{\text{Isodulcite.}}{2C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Quercétine.}}{C^{24}H^{16}O^{11}}$$

Cette quercétine a été d'un emploi beaucoup plus pra-

tique pour le teinturier, son pouvoir colorant étant plus élevé. On a également utilisé un extrait concentré, sous le nom de *flavine*. Le quercitron a été employé pour la teinture en jaune du coton; mais son importance est devenue aujourd'hui à peu près nulle.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES EXTRAITS DE BOIS DE TEINTURE

Les matières colorantes contenues dans les bois de teinture doivent, pour être appliquées, être amenées à l'état de dissolution aqueuse. Cette opération nécessite une suite de manipulations exigeant un matériel spécial. Aussi peu de teinturiers préparent-ils eux-mêmes leurs décoctions. C'est cependant à peu près le seul moyen d'avoir des produits d'une pureté certaine.

Le traitement comporte essentiellement deux opérations.

La première consiste à amener le bois à un état de division tel qu'il subisse complètement l'action dissolvante de l'eau. C'est une opération purement mécanique. Le bois doit être réduit en copeaux plus ou moins fins, même en poudre grossière. Mais il ne faut pas que cette division soit trop avancée, jusqu'à l'état de sciure, par exemple, car alors la matière colorante se trouverait, dans le cas du campêche notamment, exposée sur une trop large surface à l'action oxydante de l'air. De plus cette sciure s'agglomérerait sous l'action de l'eau en une masse dépourvue de porosité et ne s'égoutterait que difficilement.

Un grand nombre d'appareils ont été proposés pour amener le bois à l'état le plus convenable. La figure 2

représente une de ces machines ou *varlope*, construite par M. Dehaître, qui fournit des copeaux tout à fait convenables pour le traitement ultérieur.

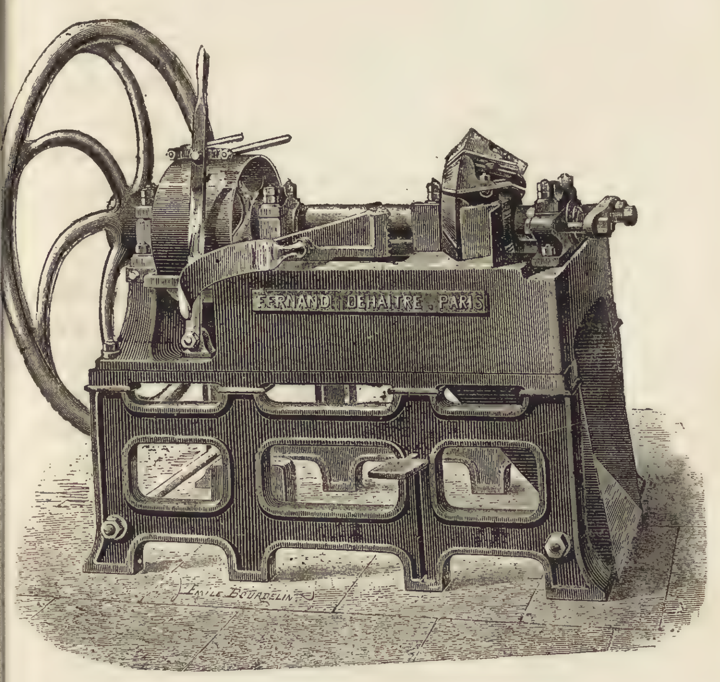


Fig. 2. — Machine à découper les bois de teinture.

Reste alors à extraire la matière colorante du bois ainsi divisé.

Lorsque le teinturier prépare lui-même ses extraits, il peut opérer la décoction dans la cuve de teinture elle-même. Le moyen le plus simple consiste à placer le bois, convenablement préparé, dans un sac de toile que l'on noue, et à l'immerger dans la cuve où l'on porte l'eau à

l'ébullition. On a construit également des cuves à deux compartiments séparés par une cloison en tôle perforée. Les appareils Smithson et Rhodes se composent de deux cuves distinctes communiquant ensemble.

Ce mode d'extraction par chauffage à l'air libre ne permet pas d'extraire la totalité des matières solubles du bois. Il faut pour cela opérer sous pression, et c'est pourquoi des usines spéciales se sont montées, qui traitent en grandes quantités les bois et livrent aux teinturiers des extraits tout préparés, à divers états de concentration.

L'extraction sous pression se pratique dans des appareils en cuivre, tels que ceux que représente la figure 3. C'est une chaudière en cuivre en forme de poire, reposant par deux tourillons sur deux colonnes en fonte. A une petite distance du fond se trouve un faux fond perforé sur lequel on place un tamis en fil de cuivre. Par l'un des tourillons pénètrent dans la chaudière deux tubes qui viennent plonger jusqu'au fond, et servent l'un à l'introduction de l'eau, l'autre à l'évacuation du liquide saturé par l'effet d'une pression de vapeur. Par l'autre tourillon passe un tube terminé par un barboteur et qui sert au chauffage de l'appareil.

Quand le liquide saturé a été évacué, on vide en faisant basculer la poire sur ses tourillons et en en ouvrant le tampon supérieur qui, pendant la marche, est maintenu par des boulons ou par un étrier et une vis de pression.

Afin de ne rien laisser d'utile dans les bois traités, on procède à un lessivage méthodique en accouplant plusieurs chaudières semblables. Le mouvement des liquides s'opère par pression de vapeur. Le bois et le liquide circulent en sens inverse, c'est-à-dire que le bois neuf se trouve amené

tout d'abord en contact avec du liquide presque saturé, tandis que le liquide neuf travaille sur du bois presque épuisé.



Fig. 3. — Appareil perfectionné pour cuire les bois de teinture.

Afin d'éviter les frais de transport, les extraits sont concentrés avant d'être expédiés. On les amène à 20°B, 30°B, même à sec. Cette évaporation doit se faire au plus bas prix possible. On se sert d'appareils à serpentins

tournants, tels que ceux des raffineries de glycérine et des fabriques de colle animale, ou, ce qui vaut mieux encore, d'appareils à concentrer dans le vide tels que les appareils à multiples effets des sucreries.

D'après Schutzenberger (1), le rendement du bois de campêche en extrait sec est de 15 p. 100 ; celui des bois rouges et des bois jaunes, de 12 à 12,5 p. 100. Le quercitrin est d'un traitement plus difficile.

Les extraits de bois renferment, outre la matière colorante, tous les sels solubles que contenait le bois, des matières azotées, des glucosides. Ils sont d'un emploi très commode pour le teinturier; malheureusement, ils sont trop souvent fraudés. On y ajoute des matières inertes telles que de la mélasse, du sirop de glucose, des extraits de châtaignier et des matières minérales, carbonate et sulfate de soude, carbonate de chaux, sulfate de zinc, etc.

(1) Schutzenberger, *Dictionnaire de Wurtz*, **1**, 651.

CHAPITRE III

MATIÈRES COLORANTES VÉGÉTALES AUTRES QUE LES BOIS

INDIGO.

Cette matière colorante naturelle possède une importance considérable et mérite une étude toute spéciale. Elle est aussi intéressante au point de vue de l'histoire de la civilisation qu'au point de vue chimique. Les origines de son emploi se perdent dans la nuit des temps. Son mode spécial d'application sur la fibre, c'est-à-dire la réduction à la cuve, s'est transmis à travers les âges.

Malgré les perfectionnements importants apportés au siècle dernier à la pratique de la teinture, c'est toujours le même procédé, du moins quant au principe, qu'on emploie pour teindre en indigo.

Comme dans d'autres cas également intéressants, la technique industrielle a devancé de longtemps l'étude théorique ; la mise en œuvre des réactions chimiques qui amènent la dissolution de l'indigo et sa fixation sur la fibre a précédé de plusieurs siècles l'étude de ces réactions.

La teinture en indigo a pris naissance dans l'Inde, pays d'origine de la plante qui le fournit. De là elle s'est progressivement répandue dans tout l'Orient. En Europe,

depuis des siècles, on savait teindre en bleu au moyen du pastel qui renferme le même principe colorant. C'est le voyageur Marco Polo qui, vers l'an 1300, apporta les premières données sur la matière colorante des Indes. Cependant les premières importations sérieuses ne commencèrent qu'au XVI[e] siècle.

L'indigo doit ses propriétés tinctoriales à un principe défini, parfaitement connu aujourd'hui, l'*indigotine*.

D'après M. Lecomte (1), les quatre principales espèces de plantes cultivées en vue de la production de l'indigo sont les suivantes :

Indigofera tinctoria, répandu dans l'Inde ;

Indigofera anil, cultivé dans les îles du sud de l'Asie et surtout à Java ;

Indigofera oligosperma (indigo du Guatemala) introduit récemment à Java ;

Indigofera leptostachya (indigo de Natal).

Les autres plantes cultivées dans le même but sont :

Indigofera argentea var. *cœrulea*, dans les régions sèches du nord de l'Inde ; *Wrightia tinctorium* ou *Nerium tinctorium*, de la famille des Apocynacées ; *Isatis indigota*, de la famille des crucifères ; *Isatis tinctoria* (pastel) ; *Tephrosia tinctoria*, dans l'Inde et à Ceylan ; *Tephrosia appollinea*, dans l'Égypte et la Nubie ; *Masdenia tinctoria*, dans l'archipel malais, au sud de la Chine et à Sumatra ; *Polygonum tinctorium* (renouée des teinturiers), en Chine et au Japon ; *Polygola tinctoria* (indigo des Arabes).

De toutes ces plantes, l'*Indigofera tinctoria* L. est la plus importante. C'est un arbrisseau bisannuel, à feuilles

(1) Lecomte, *loc. cit.*

mation de l'indican en indigotine. Il semble évident que les premiers efforts devraient se porter vers la recherche d'une méthode basée sur la substitution d'une méthode purement chimique à la méthode biochimique employée actuellement. Dans cette dernière, des réactions très complexes s'accomplissent et une partie de l'indigotine formée se trouve détruite, amenée à l'état de *gluten d'indigo*, de *brun d'indigo*, etc. Avec l'hydrolyse chimique, rien de pareil n'est à craindre. C'est ainsi que MM. Hoogeweerf et Meulen sont arrivés, en hydrolysant l'indican par l'acide chlorhydrique en présence de traces de chlorure de fer, à obtenir un rendement de 90 p. 100 en indigotine.

L'indigo préparé comme il vient d'être dit est un mélange de plusieurs substances, et il s'en faut de beaucoup que tous les échantillons aient la même teneur en indigotine ; partant, le même pouvoir tinctorial.

Il se présente sous la forme de pains de forme régulière, happant à la langue, généralement d'un bleu violet foncé, prenant par le frottement de l'ongle un beau *cuivré* caractéristique. L'aspect des pains donne une première indication sur leur qualité.

Suivant leur provenance, on distingue les indigos sous diverses dénominations :

Indigos Java. — Se trouvent sous la forme de carreaux aplatis ou cubiques, d'un très bel aspect, renfermant très peu d'impuretés organiques.

Indigos Bengale, *Oude*, *Bénarès*, *Bimlipatam*, *Kurrachee*, *Madras.* — Ce sont les indigos par excellence, présentant tous les types, depuis les plus beaux jusqu'aux plus ordinaires Ils arrivent en caisses de 130 à 140 kilogr.

Indigos Guatemala, Mexique, Brésil, Antilles. — Ils arrivent emballés d'une façon différente. Ce sont de petits morceaux irréguliers, enfermés par quantités de 60 à 70 kilogr. dans des enveloppes de peau qui portent le nom de *surons*.

La matière colorante de l'indigo est, comme nous l'avons dit, l'*indigotine*, dont la formule est $C^{16}H^{10}O^{2}Az^{2}$. Les admirables travaux de M. Ad. von Baeyer ont conduit à attribuer à ce composé une formule de constitution représentée par le schéma :

```
        CH                               CH
   HC/    \C——CO                CO——C/    \CH
                  >C = C<
   HC\    /C—AzH                AzH—C\    /CH
        CH                               CH
```

L'indigotine peut être aisément extraite de l'indigo à l'état de pureté. On peut sublimer l'indigo commercial; l'indigotine se sublime sous la forme d'aiguilles brillantes. Ou bien, utilisant son insolubilité dans la plupart des dissolvants, on épuise l'indigo successivement par l'eau, l'alcool, l'éther, les alcalis et les acides. On obtient ainsi comme résidu l'indigotine amorphe, sous la forme d'une poudre d'un bleu foncé à reflets pourpre.

L'indigotine est insoluble dans les solvants usuels; les alcalis concentrés la dissolvent à chaud par suite d'une réduction accompagnée d'une oxydation, qui fait que par dilution on ne précipite qu'une partie de l'indigotine dissoute.

Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré. Les acides sulfoconjugués qui prennent naissance sont employés en teinture; nous y reviendrons tout à l'heure.

Sous l'action des agents réducteurs, l'indigotine se

transforme en indigo blanc, soluble dans les liqueurs alcalines :

$$\underset{\text{Indigotine.}}{C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}} + H^{2} = \underset{\text{Indigo blanc.}}{C^{16}H^{12}Az^{2}O^{2}}$$

C'est le principe de la teinture à la cuve.

Par oxydation, elle fournit l'*isatine* :

$$\underset{\text{Indigotine.}}{C^{16}H^{10}Az^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Isatine.}}{2C^{8}H^{5}AzO^{2}}$$

A côté de l'indigotine, les indigos du commerce renferment des impuretés, les unes minérales, les autres organiques.

Les *impuretés minérales* sont : de l'eau d'hydratation (3 à 6 p. 100) qui est éliminée à 100°; des *sels minéraux*, phosphate et carbonate de chaux et de magnésie, de la silice, de l'oxyde de fer. Ces matières terreuses sont d'ailleurs souvent ajoutées dans un but de fraude.

Les *impuretés organiques* ont été étudiées autrefois par Berzélius qui les a ainsi classées :

1° *Gluten d'indigo*, soluble dans les acides étendus (1 à 2 p. 100);

2° *Brun d'indigo*, soluble dans les alcalis étendus, précipité par la chaux (1 à 3 p. 100);

3° *Indigorubine*, matière colorante rouge, insoluble dans les acides étendus, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable.

La teneur des indigos en indigorubine est très variable suivant leur provenance. Tandis que les indigos de l'Inde et du Guatemala en tiennent de 1 à 4 p. 100, ceux de Java en tiennent jusqu'à 15 p. 100. Nous étudierons

plus loin l'influence de ces impuretés sur les teintures obtenues avec l'indigo.

Examen de l'indigo.

Essai de teinture. — La valeur d'un indigo est naturellement proportionnelle, d'abord à la teneur en indigotine, ensuite à la beauté des nuances qu'il fournit.

Ce dernier facteur ne peut être apprécié que par un essai de teinture. Cette méthode rend de bons services au teinturier, en ce sens qu'elle lui donne un renseignement sur la qualité et le prix de revient de la teinture qu'il pourra obtenir avec l'échantillon d'indigo examiné.

On pèse des échantillons représentant une somme quelconque, mais toujours la même, par exemple 5 centimes, et on les dissout avec précaution dans 5 à 6 fois leur poids d'acide sulfurique monohydraté ou d'un mélange de 2 p. d'acide sulfurique à 67°B. et 1 p. d'acide fumant à 24 p. 100 d'anhydride. On abandonne le tout pendant douze heure environ à la température de 40° environ, en remuant fréquemment. Ensuite on verse dans 1 demi-litre d'eau froide, on filtre, on lave et on complète à 1 litre. Avec ces solutions, on teint sur bain acide des poids égaux de laine, tissu ou filé, et on compare l'intensité et la qualité des nuances obtenues.

Cette méthode donne de bons résultats avec les indigos de bonne qualité, pauvres en indigorubine. Cette matière et les autres impuretés viennent donner de fausses indications, car l'indigorubine tire sur laine dans ces conditions, et fait paraître la nuance plus intense et plus rouge qu'elle n'est en réalité, ce qui rend les comparai-

sons difficiles. Elle est surtout applicable à l'examen des indigos raffinés.

Dosage de l'indigotine. — Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer exactement la teneur des indigos en indigotine.

Les méthodes basées sur l'extraction de l'indigotine par des dissolvants tels que l'acide acétique, l'aniline, le nitrobenzène, ne donnent pas de résultats exacts lorsqu'il s'agit d'indigos bruts, car les matières étrangères entrent également en dissolution, ce qui vient fausser les résultats.

Ces méthodes sont bonnes lorsqu'on veut doser la quantité de colorant fixée sur une fibre. On opère avec un appareil à extraction méthodique de Soxhlet, en employant l'acide acétique comme dissolvant. Dans le cas d'une fibre animale, il suffit de recueillir la matière dissoute, qui cristallise par refroidissement. S'il s'agit de coton, il faut observer que l'acide acétique enlève à cette fibre une certaine quantité de matières qui sont solubles dans l'éther et dans l'acide chlorhydrique étendu. L'indigotine extraite devra donc, avant la pesée, être épuisée par ces deux dissolvants.

Les méthodes les plus précises sont celles qui sont basées soit sur des réactions oxydantes, soit sur des réactions réductrices.

Dans les premières, on solubilise l'indigo dans l'acide sulfurique et on soumet cette solution bleue à l'action de substances oxydantes convenablement choisies. Lorsque toute l'indigotine est oxydée, la liqueur se décolore. La réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Acide sulfindigotique.}}{C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}(SO^{3})^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Acide sulfisatique.}}{C^{16}H^{10}Az^{2}O^{4}(SO^{3})^{2}}$$

On a employé comme substances oxydantes le chlorure de chaux, le bichromate de potasse, le ferricyanure de potassium, enfin le permanganate de potassium. C'est ce dernier procédé que nous allons décrire.

L'équation qui exprime l'oxydation par le permanganate est la suivante :

$$5C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}(SO^{3})^{2} + 4MnO^{4}K + 6SO^{4}H^{2}$$
$$= 5C^{16}H^{10}Az^{2}O^{4}(SO^{3})^{2} + 4SO^{4}Mn + 2SO^{4}K^{2} + 6H^{2}O$$

Le titre du permanganate pourrait être déterminé par la méthode ordinaire, au moyen de l'acide oxalique. Mais il est préférable de le déterminer au moyen d'un poids connu d'indigotine pure, préparée à partir de l'indigotine synthétique qu'on trouve maintenant abondamment dans le commerce et qui titre environ 90 p. 100. On la fait bouillir plusieurs fois avec de l'acide sulfurique pur à 10 p. 100 ; on lave le résidu à l'eau chaude et enfin on la réduit en montant une petite cuve à l'hydrosulfite qui, par oxydation, fournit un produit tout à fait pur. Avec cette indigotine chimiquement pure, dont la préparation est longue et délicate, on titre une solution d'indigotine pure commerciale qu'on emploie alors dans les dosages.

La solution de permanganate est faite à froid, à raison de 1 gramme par litre.

Pour opérer, on introduit avec précaution 2 grammes de l'indigo à essayer dans 12 grammes d'acide sulfurique monohydraté, en remuant fréquemment, et on laisse reposer pendant douze heures entre 40 et 50°. On verse le tout dans l'eau froide, on filtre et on lave le filtre jusqu'à ce qu'il ne soit plus bleu. Les indigos bruts du commerce laissent sur le filtre un dépôt brun sale qui souvent contrarie la filtration.

On prend 50 centimètres cubes de solution d'indigo ainsi préparée, et on étend à 1 litre. Dans cette solution étendue, placée dans une capsule de porcelaine, on fait tomber goutte à goutte la solution de permanganate contenue dans une burette, en agitant constamment. On s'arrête lorsque la teinte bleue disparaît. C'est ce moment qui est délicat à saisir et qui demande un peu de pratique. La solution de permanganate ayant été titrée au préalable avec l'indigotine pure, un calcul simple donne la teneur en indigotine de l'indigo essayé.

Des expériences directes ont montré que la présence de l'indigorubine ne faussait pas les résultats. Elle rend seulement plus difficile l'observation de la fin de la réaction. Les teintes finales du liquide varient selon la provenance des indigos essayés et suivant la nature de leurs impuretés. Avec les indigos Java, on obtient souvent des chiffres un peu plus élevés que ceux que fournissent les autres méthodes.

La méthode la plus rationnelle est celle qui consiste à monter une petite cuve avec l'indigo à essayer et à précipiter l'indigotine par oxydation. De la sorte, le teinturier peut se renseigner tout à fait exactement sur la valeur de l'échantillon puisque les réactions chimiques mises en jeu dans l'analyse sont les mêmes que celles qu'on utilise dans la teinture. Mais la mise en œuvre de cette analyse est délicate et compliquée. La Badische Anilin-und Sodafabrik qui, depuis la mise sur pied industriel de la production de l'indigotine synthétique, a étudié systématiquement toutes les méthodes d'analyse, conseille de doser l'indigotine par réduction au moyen de l'hydrosulfite de soude. Cette méthode est préférable, parce qu'elle fournit les nombres les plus exacts, parce

qu'elle demande au plus cinq à six heures, et enfin parce qu'elle est sujette au minimum d'erreur personnelle de l'opérateur, par suite de la facilité avec laquelle peut se constater le virage de la teinte.

Il faut commencer par se procurer de l'indigotine cristallisée titrant 100 p. 100. Pour cela, on dissout dans de l'hydrosulfite de soude une certaine quantité d'indigotine synthétique commerciale (à 98 p. 100). La réduction s'opère ; la liqueur est filtrée et on y fait barboter un courant d'air qui oxyde l'indigotine, laquelle se précipite. On la filtre, on la lave avec de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, avec de l'eau, de l'alcool ; puis on sèche.

L'indigotine ainsi purifiée est cristallisée par dissolution dans de l'anhydride phtalique pur fondu qui, par refroidissement, l'abandonne cristallisée en magnifiques aiguilles brillantes qu'on conserve comme étalon et qui servent pour titrer ensuite de l'indigotine commerciale, qu'on prend comme point de comparaison pour établir le titre de la solution d'hydrosulfite.

L'indigo à essayer, aussi bien que celui qui sert au titrage de la solution d'hydrosulfite, est dissous par sulfonation. On en pèse 1 gramme qu'on broie finement et qu'on chauffe pendant cinq heures à 40-50° avec 6 centimètres cubes d'acide sulfurique monohydraté, en agitant souvent. On verse ensuite dans l'eau et on porte à 1 litre. Avec l'indigo naturel, il reste généralement un résidu insoluble, mais qui ne contient point d'indigotine.

Pour préparer la solution d'hydrosulfite, on mélange dans un flacon :

400 c. c. de bisulfite de soude à 38-40° B.
950 c. c. d'eau.

On introduit, dans l'espace d'un quart d'heure, en remuant :

35 gr. de poudre de zinc
empâtée avec 50 c. c. d'eau.

On abandonne pendant une heure au repos ; on décante la solution claire sur un lait de chaux, préparé en éteignant :

45 gr. de chaux vive
avec 200 c.c. d'eau chaude.

On agite le mélange, qu'on abandonne pendant douze heures au repos ; après quoi on décante la solution claire d'hydrosulfite et on y ajoute par litre 5 centimètres cubes de lessive de soude caustique à 4° B., de manière à donner à la liqueur une réaction franchement alcaline.

Pour titrer cette solution, on en charge une burette et on la laisse couler dans 100 centimètres cubes de la solution indigotique à 0,1 p. 100, jusqu'à ce que la couleur bleue de celle-ci disparaisse complètement. Avec les proportions indiquées ci-dessus on trouve généralement qu'il faut environ $1^{cc},6$ de solution d'hydrosulfite. On prend alors une partie de cette solution concentrée et on l'étend de façon qu'environ 10 centimètres cubes de la nouvelle solution décolorent 100 centimètres cubes de la solution d'indigo à 0,1 p. 100.

C'est cette solution qui sert aux dosages. Si l'on doit effectuer plusieurs opérations à la suite, il est bon de monter un appareil tel que celui que représente la figure 5. A est un flacon de 1 litre placé plus haut que la burette D. On y met l'hydrosulfite, que l'on recouvre d'une couche de 1 à 2 centimètres d'huile minérale ou de benzine pour le préserver du contact de l'air. En ouvrant la pince C,

on laisse entrer l'hydrosulfite dans la burette D, qui a été lavée à l'alcool et à l'éther, et où on a versé à l'avance environ 1 centimètre cube de ligroïne (éther de pétrole). Si, après un usage prolongé, on constatait sur les parois de la burette la présence de gouttelettes de ligroïne, qui seraient un obstacle à de bonnes lectures, on enlèverait l'hydrosulfite et on laverait la burette à l'alcool, puis à l'éther.

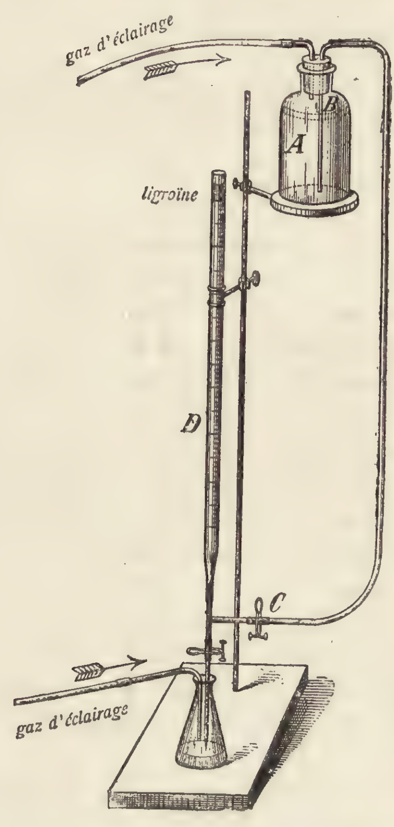


Fig. 5. — Appareil pour le dosage de l'indigotine.

Pour opérer, on prend 100 centimètres cubes de la solution obtenue en sulfonant 1 gramme du type étalon d'indigo. On le place dans un vase en verre de Bohême et on dispose la burette de telle sorte que sa pointe plonge dans la solution, afin d'éviter tout contact de l'hydrosulfite avec l'air. Alors on introduit la solution réductrice, tout en remuant légèrement, jusqu'au moment

où disparaît la couleur bleue de l'indigotine. Pour opérer tout à fait exactement, on fait arriver un courant lent de gaz de l'éclairage dans le vase ; on emploie alors une fiole conique dite fiole d'Erlenmeyer.

En prenant toutes ces précautions, et en ayant soin de vérifier avant chaque dosage ou chaque série de dosages le titre de la solution d'hydrosulfite, on obtient des résultats parfaitement exacts. La présence de l'indigopurpurine ne trouble pas le dosage, car cette dernière ne commence à se décolorer que lorsque toute l'indigotine est réduite, et le virage a lieu nettement à ce moment.

Pour de plus amples renseignements sur le mode opératoire, on consultera avec profit la brochure *Indigo pur BASF*, publiée par la Société de Ludwigshafen.

La teinture en indigo fera l'objet d'un chapitre spécial dans la troisième partie de cet ouvrage. Nous dirons ici quelques mots des dérivés sulfuriques que l'on prépare industriellement, en vue de certaines applications spéciales.

Dérivés sulfuriques de l'indigo. — L'acide sulfurique concentré dissout l'indigo. Cette propriété est employée dans certains cas, lors de la teinture et de l'impression de la laine et de la soie. On obtient ainsi des nuances différentes de celle que fournit la teinture ordinaire au moyen de la cuve.

Beaucoup de teinturiers préparent eux-mêmes l'extrait sulfurique d'indigo. On employait autrefois l'acide sulfurique fumant, dit acide de Saxe ou de Nordhausen. On se sert aujourd'hui d'acide monohydraté ou d'acide faiblement fumant. L'acide à 66° B. peut également servir, mais la proportion doit en être augmentée. L'indigo pulvérisé est dissous peu à peu dans l'acide ; la température

monte; il faut avoir soin de la maintenir en dessous de 50°. On remue avec un fort agitateur et on laisse reposer pendant douze heures à une température d'environ 50°.

On obtient ainsi une masse semi-fluide qu'on dissout dans l'eau et qui peut être utilisée telle quelle.

Sous les noms de *carmin d'indigo, indigo soluble, céruléine, céruléo-sulfate d'indigo précipité*, on trouve dans le commerce des produits qui sont des sulfindigotates de sodium, obtenus en précipitant la solution sulfurique d'indigo par un excès de carbonate de soude. Le sulfate de soude formé sature la liqueur et provoque la précipitation du sulfindigotate de soude sous la forme de flocons bleus. On les recueille sur filtre et on les conserve en pâte. Par suite de la dessiccation, cette pâte prend un aspect cuivré particulier. Desséchés, ces carmins sont bleus et portent le nom d'*indigotine*. A ce genre de produits appartenait le *bleu pourpré Boilley*, obtenu en dissolvant l'indigo pulvérisé dans du bisulfate de soude en fusion.

PASTEL

Le pastel, appelé aussi *guède* ou *vouède*, doit également ses propriétés tinctoriales à l'indigotine. C'était la matière tinctoriale bleue usitée en Europe avant l'introduction de l'indigo d'Asie. C'est de son nom de guède qu'est venue l'appellation de *guédron* que portent encore les teinturiers en indigo. Son usage se conserva longtemps, des peines sévères étant édictées contre ceux qui employaient l'indigo, et ce n'est qu'en 1737 que cette interdiction fut levée. Mais on dut continuer à mélanger

une certaine proportion de pastel à l'indigo. On s'en sert encore quelquefois pour monter les cuves de fermentation.

Il est produit par l'*Isatis tinctoria* (fig. 6), dont la culture était répandue autrefois en Thuringe, dans les Flandres, en Normandie et en Italie. La matière colorante est contenue surtout dans les feuilles. Elles sont séchées et livrées telles quelles, ou bien pulvérisées et abandonnées à la fermentation. Le produit obtenu est mis sous forme de boules ou de pains tronconiques appelés *coques*; 50 kilogrammes de coques correspondent à 150 kilogrammes de feuilles sèches.



Fig. 6. — Pastel.

Un certain nombre de teinturiers ont conservé l'habitude de mélanger le pastel à l'indigo, prétendant que les nuances ainsi obtenues sont plus belles.

GARANCE

La garance, *Rubia tinctorium*, Rubiacées, était connue dès la plus haute antiquité. Les Grecs et les Romains savaient l'appliquer à la teinture. Originaire de l'Asie, elle se répandit peu à peu en Europe. On la trouve en France au IXe siècle, mais sa culture se perdit, et ce n'est qu'en 1756 qu'elle fut de nouveau importée dans le Midi par le catholique arménien Althen. Dès

cette époque, sa culture fut pratiquée avec succès dans l'Avignonnais et en Alsace, et devint une source de prospérité pour ces régions. Elle était également cultivée en Hollande, en Turquie, en Toscane, en Russie et dans les deux Amériques.

La matière colorante s'accumule dans la racine, et ce n'est qu'au bout d'un temps variant de dix-huit mois à trois ans que celle-ci en était suffisamment saturée pour être utilisée. Dans le Levant, on attendait même six ans. La racine entière était connue dans le commerce sous le nom d'*alizari*. Ce n'est qu'après la pulvérisation qu'elle prenait le nom de garance. Avant d'être livrée au teinturier, la racine subissait une série de traitements sur lesquels nous n'insisterons pas. On trouvait dans le commerce différents produits, désignés sous les noms de *garance O*, *garance MF*, *garance FF*, *garance FFF*, *garancine*, *garanceux*, *fleur de garance*.

Schutzenberger, Kopp et Schiffert ont extrait de la racine de garance trois matières colorantes :

L'*alizarine*	donnant des nuances	rouge orangé.
La *purpurine*	—	rouge pourpre.
La *pseudo-purpurine*	—	rouge brique,

parmi lesquelles l'alizarine est la seule donnant des teintures solides.

A côté se trouvent deux autres produits : l'*acide purpurine-carbonique* rouge, la *xantho-purpurine* jaune.

Ces matières colorantes se trouvent dans la racine fraîche à l'état de glucosides, d'où elles sont libérées par la fermentation. A côté, se trouvent également du glucose et un sucre cristallisable, des matières albuminoïdes, des matières pectiques, des matières grasses ; des acides

tartrique, citrique, malique, libres ou combinés à la chaux et à la potasse.

Les trois matières colorantes de la garance ont été reproduites synthétiquement, et le produit naturel se trouve actuellement, pour ainsi dire, complètement abandonné. On la cultive encore dans quelques endroits, en Alsace et en Hollande. On l'emploie pour la teinture de certains draps destinés aux uniformes militaires, à l'état de laque dans la peinture fine. Enfin quelques teinturiers en utilisent pour le montage des cuves d'indigo de fermentation.

Girardin (1) a donné un tableau que nous reproduisons parce qu'il montre avec quelle rapidité le produit artificiel a supplanté le produit naturel. Il donne, entre 1869 et 1895, les chiffres de production de la garance et de l'alizarine artificielle.

	Alizarine en pâte à 20 p. 100.	Prix du kilogr.	Récolte de la garance dans le département de Vaucluse.	Prix des 100 kil. de racine rosée d'Avignon.
	Tonnes métr.	Fr.	Tonnes métr.	Fr.
1869........	1 (Perkin)	»	»	»
1870........	20	34	15.900	76
1871........	100	32	15.850	80
1872........	250	34	25.000	73
1873........	500	12	23.150	55,20
1874........	625	11	22.850	49
1875........	630	9	21.000	39
1876........	2.000	6	14.750	27
1877........	4.000	4	7.000	22,60
1878........	4.500	3	2.500	15
1881........	»	4	500	»
1882........	9.000	6	»	»
1888........	»	2,25	»	»
1892........	12.500	2,10	»	»
1895........	»	1,95	»	»

(1) Girardin, *Bull. de la Soc. indust. de Rouen.*

GAUDE

La gaude, *Reseda luteola*, est une plante de la famille des Malvacées, très commune dans toute l'Europe. Il en existe deux variétés, l'une la gaude sauvage, l'autre la gaude cultivée. C'est cette dernière qui est le plus généralement employée. Toute la plante est utilisée, à l'exception de la racine.

La matière colorante de la gaude a été extraite par Chevreul, qui lui a donné le nom de *lutéoline*. On attribue à cette lutéoline une constitution que représente la formule suivante :

```
                       O
H/\O — C <     >OH
 |  |    ||
 \/CO — CH
 OH
```

qui en fait un dérivé de la flavone. La gaude est encore très employée pour la teinture de la soie en jaune. Les nuances qu'elle donne sont très franches et n'ont pas l'inconvénient de virer au roux sous l'action de la lumière, comme le font beaucoup de matières colorantes jaunes.

ROCOU

Le rocou, ou *orléans*, est produit par le rocouyer (*Bixa orellana*), de la famille des Bixacées. Cet arbuste, qui peut atteindre de 4 à 5 mètres de hauteur (fig. 7), a es graines renfermées dans une capsule s'ouvrant en deux valves, et qui sont recouvertes d'une substance rouge qui constitue le rocou. Cette plante, originaire de l'Amérique

du Sud et de l'Amérique centrale, est cultivée dans nos colonies des Antilles et de la Guyane (1).

On fait deux récoltes par an ; les graines sont extraites de leurs capsules, on les triture, puis on les met tremper dans l'eau ; la matière colorante est extraite à la main, passée à travers un tamis ; on la laisse épaissir et on l'enveloppe dans des feuilles de balisier. Cette préparation très grossière donne un produit impur. Un bon échantillon commercial donne environ 20 p. 100 de cendres et ne contient que de 6 à 7 p. 100 de matière colorante. On y incorpore frauduleusement de la brique pilée, du plâtre, de l'amidon.



Fig. 7. — Rocouyer.

Chevreul a isolé du rocou deux matières colorantes, l'une rouge orangé, dénommée *bixine ;* l'autre jaune, appelée *orelline*. La bixine, à l'état de pureté, cristallise en lamelles quadrangulaires d'un rouge foncé, douées d'un éclat métallique violacé. Elle fond à 175-176°, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les solvants organiques. Sa constitution est inconnue.

Le rocou est encore usité dans la teinture unie et dans l'impression ; il donne des nuances allant du saumon clair à l'orangé, solides au savon, mais fugaces à la lumière. Son emploi décroît d'ailleurs de jour en jour :

(1) Lecomte, *loc cit.*

les importations de Hambourg, qui étaient de 113 tonnes en 1875, se sont abaissées à 40,8 tonnes en 1897.

GRAINES DE PERSE ET D'AVIGNON

Sous ce nom, on désigne les baies produites par un certain nombre de plantes de la famille des *Rhamnus* (*R. cathartica*, *R. saxatilis*, *R. infectoria*, *alaternus*, *alpina*). Les graines de Perse proviennent du *Rhamnus alaternus ;* les graines d'Avignon du *Rhamnus infectoria.*

Elles n'ont également qu'un emploi de plus en plus restreint pour la teinture en jaune. Elles doivent ces propriétés tinctoriales à des matières encore mal connues, dont la principale est la *rhamnétine*, qui semble être un dérivé méthylique de la quercétine du quercitron. A côté de cette rhamnétine se trouvent d'autres matières jaunes qui ont reçu les noms de *xanthorhamnine*, *rhamnétine* β. Ces substances se trouvent dans les graines à l'état de glucosides.

CARTHAME

Sous les noms de *carthame*, de *saflor*, de *faux safran*, on désigne les fleurs desséchées d'une sorte de chardon, le *Carthamus tinctorius.* Cette plante, originaire du Levant et de l'Égypte, se cultive dans différentes régions : en Allemagne, en Italie, en Hongrie, en Asie et dans l'Amérique du Sud. Les fleurs sont séchées à l'ombre et envoyées en Europe où on les traite en vue de l'extraction de la matière colorante. Elles doivent être d'un beau rouge feu.

Les fleurs de carthame renferment, outre une cire spéciale, deux matières colorantes, l'une jaune, sans ntér êt ; l'autre rouge, la *carthamine.* La matière jaune,

qui altérerait la nuance de la carthamine, est éliminée par un lavage à l'eau pure ou légèrement sulfurique. Ensuite, on procède à l'extraction de la carthamine, en mettant à profit sa réaction légèrement acide. On épuise les fleurs avec une solution de carbonate de soude à 15 p. 100 environ. On obtient un liquide coloré en jaune, renfermant la matière colorante et des matières pectiques à réaction acide. En acidifiant cette liqueur, on précipiterait ensemble toutes ces matières. Pour avoir la carthamine pure, force est de recourir à un artifice. On immerge des écheveaux de coton dans la liqueur alcaline; on acidule avec l'acide citrique ou l'acide tartrique et on laisse en repos pendant quelques heures. La matière colorante se fixe à l'état de pureté sur la fibre. On sort les écheveaux, on les rince convenablement, et on les immerge dans une solution faible de carbonate de soude qui enlève la couleur au coton.



Fig. 8. — Carthame.

En précipitant cette nouvelle solution par l'acide tartrique ou l'acide citrique, on obtient la carthamine parfaitement pure.

On la livre au commerce sous la forme de pâte ou de petites lamelles mordorées provenant de la dessiccation de la pâte. A l'état de pâte, la couleur ne peut guère d'ailleurs être conservée, car elle ne tarde pas à devenir le siège d'une fermentation putride qui amène la destruction de la matière colorante avec production d'une odeur infecte.

La carthamine, qui a l'avantage de tirer directement sur coton et donne des cramoisis très éclatants et très résistants à la lumière, n'est plus employée en teinture. On en utilise encore pour colorer les fleurs artificielles, pour la coloration des fards et des poudres.

ORSEILLE

Différentes espèces de lichens produisent en abondance une matière colorante qu'on trouve encore dans le commerce sous différents noms : *orseille*, *persio*, *cudbear*.

On peut dire d'une manière générale que tous les lichens peuvent donner des matières colorantes, ou plutôt des matières incolores qui, sous l'influence de certains agents, tels que l'oxygène, l'ammoniaque, fournissent des produits colorés. Ainsi le lichen des murailles donne un colorant jaune.

La matière rouge ou violette désignée sous le nom d'orseille est fournie par deux sortes de lichens, qui prennent également le nom générique d'orseille. L'orseille de mer, qui appartient au genre *Rocella* (fig. 9), croît sur les rochers des côtes. L'orseille de terre, *Lecanora tartarea*, *Rocella montagna*, croît sur les rochers arides des Alpes, des Cévennes, du Dauphiné, des Pyrénées, en Suède, etc.

De nombreux chimistes ont étudié ces produits, et en ont extrait un certain nombre de composés définis, qui ont reçu les noms d'*érythrine*, β *érythrine*, *acides léca-*



Fig. 9. — Orseille.

norique, *évernique*, *usniques* α et β *rocellique*, *rocellinine*, *parelline*. Ces produits se dédoublent sous diverses influences en donnant naissance à de l'*orcine*, diphénol correspondant au toluène,

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ \text{OH} \bigcirc \text{OH} \end{array}$$

L'orcine est incolore, mais elle se transforme avec la plus grande facilité en *orcéine*, qui est colorée. Cette transformation s'opère sous l'influence de l'oxygène et de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Orcine.}}{C^7H^8O^2} + AzH^3 + O^3 = \underset{\text{Orcéine.}}{C^7H^7AzO^3} + 2H^2O$$

La préparation de la matière colorante dérivée des lichens est effectuée sur les lieux mêmes où on récolte ces derniers.

Comme les matières qui donnent naissance au colorant ont un caractère acide, on commence par les extraire en traitant les lichens par un lait de chaux ou par l'ammoniaque. L'extrait obtenu est traité par l'alcali, dans des cuves exposées au contact de l'air, où on abandonne le tout au repos, à une température convenable. Il y a dans cette fabrication des tours de mains particuliers, grâce auxquels on obtient des produits plus ou moins estimés. Les nuances fournies sur la laine non mordancée varient du violet au rouge et au grenat.

Malgré la concurrence des *substituts d'orseille* que fournit l'industrie des azoïques et dont il sera question plus loin, on prépare encore de l'orseille pour plusieurs usages spéciaux.

CACHOU

Le cachou est produit par l'*Acacia catechu* et l'*Acacia suma*. Le premier (fig. 10) est un arbre de 9 à 12 mètres de haut, assez répandu dans l'Inde, et notamment dans le Burma ; le bois sert à l'extraction du cachou et l'écorce est utilisée pour le tannage. Le second est un grand

arbre à écorce blanche, moins répandu que le précédent et qu'on trouve dans le Mysore, le Bengale et le Guzerat,

L'*Acacia catechu* se trouve non seulement dans l'Inde, mais encore à Ceylan et sur la côte occidentale d'Afrique (1).



Fig. 10. — Cachou.

On croyait autrefois que le cachou était une terre, d'où le nom de *Terra japonica* qu'on lui donnait.

Lorsque l'*Acacia catechu* a atteint 30 centimètres de diamètre, on l'abat et la totalité de la partie ligneuse, à l'exception des petites branches, est débitée en bûches. Celles-ci sont placées dans des jarres avec de l'eau bouillante. C'est l'extrait sec obtenu, façonné sous la forme de gâteaux aplatis ou de pains du poids de 35 à 40 kilo-

(1) Lecomte, *loc. cit.*

grammes, qui est expédié en Europe sous le nom de cachou. Les Indes anglaises en exportent annuellement près de 10 000 000 de kilogrammes. La France n'en reçoit que des quantités très minimes ; toutes les exportations se font en Angleterre.

L'*Areca catechu*, ou palmier aréquier, très bel arbre qui croît dans l'archipel malais, dans l'Indo-Chine, à Ceylan et aux Philippines, fournit aussi une substance voisine du cachou.

Le cachou contient, entre autres produits, une variété de tanin soluble dans l'eau froide, l'*acide cachoutannique*, et un principe colorant, la *catéchine*. Ce dernier composé est incolore ; mais, en présence des alcalis ou des carbonates alcalins, il absorbe rapidement l'oxygène de l'air en donnant des matières brunes, de constitution mal connue. C'est sur cette réaction qu'est basée la teinture en cachou, encore pratiquée aujourd'hui.

Il ne faut pas confondre le cachou avec le *cachou jaune* ou gambier. Ce dernier est l'extrait sec que fournit le traitement des feuilles et des bourgeons de deux arbres de la famille des Rubiacées : l'*Uncaria Gambier* et l'*Uncaria acidula*, qui croissent à Malacca et dans les îles malaises.

Ce produit sert à la teinture en nuances brunes et surtout au tannage. L'Angleterre en importe annuellement plus de 25 000 tonnes et en exporte de 7 000 à 9 000. Presque tout le gambier importé en Europe et aux États-Unis vient de Singapour (1).

Nous ne nous attarderons pas sur des matières colorantes naturelles dont l'emploi est aujourd'hui complètement abandonné. Telles sont :

(1) Lecomte, *loc cit.*

La *Rhubarbe*, dont la racine contient, à l'état de gluco-



Fig. 11. — Curcuma.

side, une matière colorante dénommée *acide chrysophanique ;* le *Curcuma*, racine desséchée du *Curcuma longa* et du *Curcuma rotunda* (fig. 11 et 12), contenant une matière colorante jaune, la *curcumine*, tellement sensible à l'action des alcalis qu'elle est quelquefois employée comme indicateur ;

L'*Épine-vinette* (*Berberis vulgaris*), dont la racine contient une matière colorante jaune, la *berbérine* ;

L'*Orcanette*, extraite de la racine d'*Alkanna tinctoria*, qui donne des nuances analogues à celles de l'orseille.

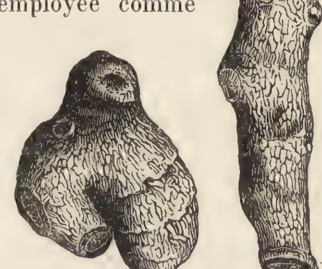


Fig. 12. — Curcuma.

CHAPITRE IV

MATIÈRES COLORANTES ANIMALES.

La plus ancienne des matières colorantes connues, la *pourpre de Tyr*, appartenait à cette catégorie. Elle était extraite d'un coquillage.

L'industrie tire encore du règne animal quelques produits, qui sont : la cochenille, le kermès, la laque.

COCHENILLE

C'est un insecte du genre *Coccus*, de l'ordre des hémiptères, qui vit sur une sorte de cactus, dans les contrées tropicales : Mexique, îles Canaries, Java; on le trouve également en Algérie, dans les pays limitrophes, ainsi que dans quelques endroits de l'Espagne.

Plusieurs variétés d'insectes fournissent la matière colorante. Ce sont :

1° La *cochenille vraie (Coccus cacti)*, qui vit sur le *Cactus opontia* (fig. 13 et 14) ;

2° La *cochenille de racine (Coccus polonicus)*;

3° Le *kermès*, ou *graine d'écarlate*, ou *cochenille du chêne (Coccus ilicis)*.

La femelle reste fixée sur la plante qui la nourrit, tandis que le mâle est un insecte nomade. Au Mexique, on pratique la culture du nopal à cochenille; c'est de là que vient la majeure partie du produit commercial.

On a cru pendant longtemps que la cochenille devait sa couleur rouge au nopal sur lequel elle vit et dont les fruits sont rouges; mais il n'en est rien. La matière colorante se trouve dans le corps de l'animal, non pas à l'état de solution, mais en suspension dans un liquide incolore.



Fig. 13. — Cochenille mâle.

Les insectes sont récoltés au moment de la ponte. C'est alors qu'ils renferment le plus de matière colorante. On les tue par immersion dans l'eau bouillante, puis on les sèche au soleil. Le commerce livre soit ces insectes desséchés, soit des *carmins de cochenille*, obtenus par traitement ultérieur des insectes. Le carmin se présente généralement sous la forme de pains composés par agglomération de la poudre impalpable de la matière colorante. Souvent on se sert, comme agglomérant, d'albumine ou de gélatine. Ces carmins n'ont pas d'application en teinture; leur prix est d'ailleurs très élevé : ils servent pour certaines teintures très spéciales, telles que celles des fleurs artificielles.



Fig. 14. — Cochenille femelle.

La matière colorante de la cochenille s'y trouve à l'état de glucoside. Ce glucoside, appelé *acide carminique*, est d'un beau rouge pourpre; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides concentrés.

Sa solution aqueuse est précipitée par les oxydes mé-

talliques ; il se forme des laques insolubles possédant des couleurs éclatantes. C'est le cas particulièrement des laques stanniques, et la teinture et l'impression en cochenille, à peu près abandonnées aujourd'hui, étaient basées sur cette propriété. On obtenait ainsi des ponceaux de toute beauté.

L'ammoniaque réagit sur l'acide carminique ; il y a formation probablement d'un dérivé amidé ; on obtient un produit qui donne des nuances différentes de celle de la cochenille : des violets, des amarantes et des mauves.

Nous n'insisterons pas sur ces produits qui n'ont plus, aujourd'hui, qu'un intérêt très restreint.

KERMÈS ET LAQUES

On a employé, concurremment avec la cochenille vraie, le kermès ou cochenille du chêne vert, que nous avons déjà cité, et la *laque*, matière colorante fournie par une sorte de cochenille, le *Coccus lacca,* vivant sur le *Ficus indica* et le *Ficus religiosa* des Indes. Cette matière, ajoutée à la cochenille, donnait plus de solidité aux nuances, car elle est moins sensible à l'action des alcalis.

DEUXIÈME PARTIE.

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

HISTORIQUE

Il faut remonter à l'année 1834 pour trouver la première indication bibliographique se rapportant à une matière colorante artificielle. C'est en effet à cette époque que Runge retira du goudron de houille une matière rouge, l'*acide rosolique*, dont il signala les propriétés tinctoriales.

Le premier colorant artificiel employé industriellement a été l'*acide picrique*. Ce corps, connu depuis les travaux de Woulfe (1771) et de Welter (1779), fut appliqué en 1845 par Guinon, de Lyon, à la teinture de la soie en jaune.

En 1856, M. W. H. Perkin, assistant d'Hofmann au *Royal College of Chemistry* de Londres, découvrit une matière colorante violette, déjà entrevue par Runge en 1834, et résultant de l'action oxydante du bichromate de potasse sur l'aniline. De cette date part l'histoire de l'industrie des matières colorantes dérivées du goudron de houille. L'invention de Perkin fut brevetée le 26 août 1856, et en 1858 l'usine installée sous la raison sociale *Perkin and Son's* lança dans le commerce le nou-

veau colorant sous le nom de *tyrian purple*. Sur le continent, on l'employa sous les noms de *violet Perkin* et de *mauvéine*.

De ce jour, une voie nouvelle était ouverte à l'activité des chimistes et des industriels, et une moisson merveilleuse allait germer de ce sol vierge.

Deux années auparavant, en 1854, M. Béchamp avait trouvé le mode industriel de préparation de l'aniline à partir du nitrobenzène. La matière première se trouvait déjà, à cette époque, à un prix abordable. En 1858, une découverte non moins mémorable que celle de Perkin fut faite à Lyon par le chimiste Emmanuel Verguin, dans la teinturerie de MM. Renard frères et Franck. Verguin observa que l'aniline, chauffée à haute température avec des composés métalliques doués de propriétés oxydantes, tels que le chlorure mercurique, le chlorure stannique, fournissait une matière colorante d'un rouge magnifique, teignant la soie et la laine. Il céda son procédé à MM. Renard frères qui prirent, le 8 avril 1859, un brevet pour la fabrication et les applications de cette matière, dénommée par eux *fuchsine*.

L'apparition de ce nouveau colorant fut une révolution dans l'industrie de la teinture, et son succès fut foudroyant. Elle atteignit le prix énorme de 1 500 francs le kilogramme (la fuchsine vaut aujourd'hui environ 7 francs). Le procédé initial de Verguin fut bientôt perfectionné. C'est ainsi que, en 1860, MM. Girard et de Laire brevetèrent l'emploi de l'acide arsénique comme agent de transformation de l'aniline en fuchsine.

Partant de la nouvelle couleur, on essaya bientôt d'en dériver d'autres.

M. Lauth, essayant de fixer les radicaux des aldéhydes

sur la fuchsine, obtint un violet et un bleu fugaces. MM. Girard et de Laire, en faisant réagir l'aniline sur la fuchsine, obtinrent, en 1861, des *violets* et des *bleus phénylés*, que Nicholson, l'année suivante, parvint à rendre solubles par la sulfonation.

Dès ce moment, les découvertes se succèdent avec rapidité.

L'année 1862 voit apparaître le *vert solide* de Cherpin et Usèbe, obtenu par action de l'hyposulfite de soude sur le bleu à l'aldéhyde instable de M. Lauth. Hofmann, dans un magistral mémoire, établit la constitution chimique de la fuchsine et montre que le bleu de Lyon de MM. Girard et de Laire est une rosaniline triphénylée. En réalisant l'introduction de radicaux alcooliques dans la rosaniline, il arrive à une couleur violette magnifique. Puis Griess découvre la réaction qui donne naissance aux corps azoïques, classe de composés qui compte aujourd'hui une foule de représentants intéressants. En 1866, M. Ch. Bardy installe à l'usine Poirrier, à Saint-Denis, la fabrication industrielle du *violet de Paris* découvert par M. Lauth ; bientôt après viennent le *vert méthyle* et le *bleu de diphénylamine*.

Entre temps, Lightfoot avait découvert le *noir d'aniline*, et Coupier avait démêlé la composition exacte du mélange d'aniline et de toluidine employé jusqu'alors sous le nom d'*aniline* à la préparation de la fuchsine, et donné le mode de préparation de cette dernière couleur, encore suivi aujourd'hui. A l'occasion de cette découverte, M. Rosenstiehl découvrait l'isomérie de l'ortho- et de la paratoluidine et jetait les bases de l'étude du mécanisme de la formation de la rosaniline.

En 1868, paraissent la *safranine*, qui vient remplacer le

rouge de carthame, le *brun de Manchester*, le premier des colorants azoïques, le *jaune de Martius*, le *rouge de Magdala*.

L'année 1869 marque une nouvelle date considérable : MM. Græbe et Liebermann réalisent la synthèse de l'*alizarine*, matière colorante de la racine de garance. Les brevets pour cette invention furent demandés à un jour d'intervalle en Allemagne, par Graebe et Liebermann le 25 juin 1870, et par Perkin le 26 juin.

La fabrication de l'alizarine fut entreprise sans retard par la Badische Anilin- und Sodafabrik de Ludwigshafen-sur-Rhin et par W.-H. Perkin en Angleterre, dans son usine de Greenford Green.

La synthèse de l'alizarine fut bientôt suivie de celle de l'*indigotine*, réalisée en 1870 par M. von Baeyer.

Le même savant découvrait l'année suivante les *phtaléines*, colorants résultant de l'action de l'anhydride phtalique sur les phénols. M. H. Caro et M. Nœlting attachaient leurs noms à l'histoire de cette classe de composés en découvrant, le premier l'*éosine* (1874), le second le *rose Bengale*, l'*érythrosine*, la *phloxine* (1876).

En 1874, MM. Ad. von Baeyer et H. Caro découvraient la *nitroso-diméthylaniline*. Appliquant à ce nouveau composé une réaction publiée l'année précédente par M. Lauth, M. Caro trouvait, en 1877, un colorant très précieux, le *bleu méthylène*.

De cette époque date aussi l'essor des colorants azoïques. En 1876, Roussin, pharmacien du Val-de-Grâce, préparait la *chrysoïdine* et les *orangés Poirrier*. Les établissements Poirrier, créateurs de l'industrie des azoïques, étaient bientôt suivis dans cette voie, et le teinturier a actuellement à sa disposition une gamme complète de

couleurs azoïques, allant du jaune au noir en passant par tous les tons. En 1884, apparaît le *rouge Congo*, premier représentant d'une famille extrêmement intéressante, celle des colorants azoïques teignant directement le coton non mordancé.

Depuis, les savants et les industriels ne sont pas restés inactifs, et le bagage de nos connaissances dans le domaine des matières colorantes s'est sans cesse accrû. Les réactions génératrices des couleurs déjà connues ont été mieux étudiées, ce qui a permis, pour certaines, d'arriver à des moyens de préparation plus rationnels. D'autres colorants intéressants ont été découverts. Parmi ceux-ci méritent une mention spéciale les *colorants sulfurés*, teignant directement le coton en noir, préparés en 1896, par la manufacture de Saint-Denis.

Enfin, en 1899, la Badische Anilin- und Sodafabrik et la Société des Usines du Rhône parvenaient à mettre sur un pied industriel la fabrication de l'indigo.

Telle est, dans ses grandes lignes l'histoire, si courte et si merveilleuse, des matières colorantes artificielles.

Avant de passer à l'étude particulière de celles-ci, nous devons consacrer un chapitre à l'industrie du goudron de houille, d'où elles sont dérivées.

Un autre chapitre traitera des produits intermédiaires marquant le passage des matières premières aux matières colorantes elles-mêmes.

SECTION I. — MATIÈRES PREMIÈRES

CHAPITRE PREMIER

LE GOUDRON DE HOUILLE

Soumise à l'action de la chaleur en vase clos, la houille donne naissance à un grand nombre de produits qui peuvent être rangés dans trois catégories :

1° Des produits gazeux ;

2° Des produits liquides condensables ;

3° Un résidu solide.

Les produits gazeux sont constitués par des carbures d'hydrogène, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, etc. Après une épuration convenable, ils peuvent être employés à l'éclairage et au chauffage.

Les produits liquides se séparent en général en deux couches : une couche aqueuse tenant en dissolution certains des produits fournis par la pyrogénation et une couche huileuse, de couleur foncée, tantôt plus lourde, tantôt plus légère que la partie aqueuse, et qui constitue le *goudron*.

Le résidu solide est composé de carbone et de matières minérales fixes ; il porte le nom de *coke*.

Tous ces produits ont reçu des applications. Nous n'avons ici à nous occuper que du goudron.

Cette précieuse matière première est le produit accessoire de deux opérations industrielles : la fabrication du gaz de l'éclairage et celle du coke pour la métallurgie.

Dans la fabrication du gaz de l'éclairage, on procède à une *distillation par explosion*, c'est-à-dire qu'on introduit une faible quantité de houille (500 à 600 kilogrammes) dans une cornue portée à l'avance au rouge, où on la dispose en couche mince. La distillation a lieu ainsi très rapidement, donnant un gaz à grand pouvoir éclairant et un coke poreux et léger.

Au contraire, lorsqu'on a en vue l'obtention de coke métallurgique, qui doit être compact, on distille *lentement* (pendant trente-cinq à quarante-huit heures) de grandes quantités de houille (5 à 6 tonnes). Pendant longtemps, on n'a pas songé à condenser les goudrons provenant de cette distillation. Mais, en présence des besoins sans cesse croissants de l'industrie des couleurs artificielles, on a été naturellement amené à ne pas négliger cette source de produits de valeur appréciable. Aujourd'hui, la plupart des cokeries condensent leurs goudrons et utilisent les produits gazeux combustibles au chauffage des fours de distillation. Le four généralement employé est le four Carvès. La Société anonyme de carbonisation établit gratuitement ses fours, à charge par l'industriel de lui abandonner comme redevance une partie des sous-produits. Les goudrons sont condensés pour la plus grande partie ; ce qui échappe à la condensation est néanmoins recueilli, au moyen d'un barbotage dans des huiles lourdes. Cette récupération de sous-produits autrefois perdus assure un bénéfice d'environ quatre francs par tonne de houille carbonisée.

A cause précisément des conditions différentes de la

distillation, on observe une légère différence entre la composition du goudron de cornue et celle du goudron de four. Mais cette différence n'est pas assez marquée pour que nous nous y arrêtions ici.

C'est l'Angleterre qui est la grande productrice du goudron de gaz. La ville de Londres, à elle seule, consomme autant de gaz que la France entière, et l'Angleterre en consomme cinq fois plus. L'Allemagne lui achète d'énormes quantités de goudron.

Le goudron de houille est un liquide épais, visqueux, d'une couleur noire, d'une odeur forte et particulière. Sa densité est comprise entre 1,1 et 1,2.

Sa composition chimique, extrêmement complexe, n'est pas encore complètement connue, certaines fractions n'ayant pas été identifiées.

Avant de décrire les différentes manipulations qu'on fait subir au goudron afin d'en extraire les produits utiles à l'industrie des matières colorantes, décrivons sommairement les propriétés de ces divers produits.

BENZINE ou BENZÈNE, C^6H^6.

C'est le premier des hydrocarbures de la série aromatique. C'est Hofmann, en 1846, qui l'a découvert dans le goudron de houille.

Le benzène est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur spéciale assez agréable à l'état de pureté. Il est à peine soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions aux dissolvants organiques. Il dissout abondamment l'iode, le soufre, le phosphore, les corps gras, les essences, les résines. Il est très facilement inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'il est pur, le benzène

cristallise vers 0° pour fondre à + 6°; il distille à 80°,5 sous la pression normale.

C'est un corps extrêmement important, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique. Une grande partie des composés de la série aromatique dérive du benzène, et il est la matière première de la fabrication de nombreuses matières colorantes. Pour représenter sa constitution et expliquer les diverses réactions auxquelles il donne naissance, Kekulé l'a représenté par le schéma suivant, aujourd'hui adopté universellement :

```
      CH
HC /    \\ CH
  ||      |
HC \\    / CH
      CH
```

A la suite du benzène viennent un certain nombre d'hydrocarbures qui en dérivent par substitution.

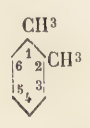
TOLUÈNE ou MÉTHYLBENZÈNE, $C^6H^5.CH^3$.

```
     C.CH3
HC /    \\ CH
  ||      |
HC \\    / CH
      CH
```

Découvert par Mansfield dans le goudron de houille, cet hydrocarbure se prépare aujourd'hui à l'état de pureté en quantités importantes. C'est un liquide mobile, incolore, fortement réfringent, dont l'odeur diffère un peu de celle du benzène. Il possède comme lui des propriétés dissolvantes accentuées. Il ne se solidifie pas à — 20° et distille à 110° sous la pression normale.

XYLÈNES ou DIMÉTHYLBENZÈNES, $C^6H^4(CH^3)^2$.

Suivant les positions respectives des groupes méthyle, on distingue les trois isomères suivants qui ont été séparés et caractérisés, et qui présentent des propriétés physiques et chimiques nettement tranchées (1) :



Ortho-xylène (1.2).
Point d'ébullit. :
141-143°.



Méta-xylène (1.3).
Point d'ébullit. :
137-138°.



Para-xylène (1.4).
Point de fusion :
+ 150°.
Point d'ébullit. :
136-137°.

Le xylène brut, mélange de ces trois isomères, a été trouvé dans le goudron de houille par Ritthausen et Church. C'est M. Fittig et M. Jacobsen qui ont établi l'existence des trois isomères. La composition moyenne du xylène brut est la suivante :

Ortho-xylène..................	10 à 15 p. 100
Méta-xylène..................	70 à 75 —
Para-xylène..................	20 à 25 —

TRIMÉTHYLBENZÈNES

Il existe un nombre assez élevé de triméthylbenzènes isomériques. Deux se trouvent dans le goudron de houille :

(1) Nous nous abstiendrons à l'avenir d'écrire aux sommets des hexagones les symboles des atomes de carbone où se sont effectuées des substitutions, non plus que les groupes CH non substitués.

Le *pseudocumène*

$$C_6H_3(CH_3)_3$$

(CH³ en 1, 2, 4 sur le noyau benzénique)

bouillant à 165-166°, et le *mésitylène*

(CH³ en 1, 3, 5 sur le noyau benzénique)

bouillant à 163°.

A côté de ces hydrocarbures, dérivés du benzène par des substitutions simples, s'en trouvent d'autres dont l'importance n'est pas moins grande. En tête se trouve le naphtalène, matière première de la plupart des colorants azoïques.

NAPHTALÈNE, $C^{10}H^8$.

Il se forme dans la distillation de la houille en quantité d'autant plus forte que la distillation est effectuée à plus haute température. On le trouve donc surtout dans le goudron de cornue.

Découvert par Garden en 1820, et étudié par Laurent en 1841, il se présente sous la forme de feuillets cristallins blancs, possédant une odeur très désagréable. Il bout vers 212°, mais se volatilise bien au-dessous de son point d'ébullition. Il peut donc être facilement entraîné par la vapeur d'eau ou par les vapeurs d'hydrocarbures plus volatils. MM. Erlenmeyer et Græbe ont proposé de

le représenter comme formé par la soudure de deux noyaux benzéniques :

```
        CH    CH
HC⁄⁄  ╲ C ⁄⁄  ╲CH
 |       ||      |
HC╲╲  ⁄ C ╲╲  ⁄CH
        CH    CH
```

Cette formule rend bien compte de l'ensemble de ses propriétés.

Afin de désigner avec clarté les dérivés de substitution du naphtalène, qui sont en nombre considérable, on numérote les sommets des hexagones de la façon suivante :

```
   8   1
 7       2
 6       3
   5   4
```

Spécialement, les dérivés monosubstitués où la substitution est effectuée en position 1 sont désignés par la lettre α (α-naphtol, α-naphtylamine) ; ceux où la substitution est effectuée en position 2 sont désignés par la lettre β (β-naphtol, β-naphtylamine).

ANTHRACÈNE, $C^{14}H^{10}$.

Cet hydrocarbure est également intéressant puisqu'il est la matière première de la fabrication de l'alizarine artificielle. Dumas et Laurent le découvrirent en 1832, et c'est Fritsche qui, en 1857, le trouva dans le goudron de houille. A la suite des travaux de MM. Græbe et

Liebermann, on a représenté sa constitution par le schéma suivant :

CH CH CH
HC CH
HC CH
CH CH CH

Il se présente sous la forme de lamelles cristallines d'un blanc éclatant lorsqu'il est pur, avec une fluorescence violette. Il fond à 213° et peut se sublimer; il distille vers 360° et se concrète sous la forme d'une masse d'un blanc jaunâtre. Cette distillation ne s'effectue d'ailleurs pas sans que le produit se décompose notablement.

Citons, sans nous y arrêter, les autres carbures qu'on a extraits du goudron de houille, et pour lesquels on n'a encore trouvé aucune application ; ce sont : l'*acénaphtène*, le *diphényle*, le *fluorène*, le *phénanthrène*, le *chrysène* et le *picène*.

A côté de ces carbures d'hydrogène, le goudron de houille renferme des corps oxygénés solubles dans les alcalis, dont le mélange constitue la *créosote* de goudron de houille. Le plus important de ces corps oxygénés est le phénol ordinaire.

PHÉNOL ou ACIDE PHÉNIQUE ou ACIDE CARBOLIQUE.

C.OH
HC CH
CH CH
CH

Ce corps forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 42° ; il distille à 182° sans se décomposer. Ce point de

fusion est celui du phénol tout à fait pur ; le produit commercial fond plus bas, par suite de la présence d'homologues du phénol. Le phénol est un peu soluble dans l'eau, soluble dans les autres solvants usuels. C'est un corps extrêmement caustique. Il est soluble dans les alcalis caustiques, mais non dans les alcalis carbonatés.

CRÉSOLS, $C^6H^4(CH^3)(OH)$.

Les crésols sont les phénols correspondant au toluène. Comme dans le cas des xylènes, nous trouvons ici trois isomères : l'*ortho-crésol*, le *méta-crésol* et le *para-crésol*. Bien que le fait ne soit pas démontré d'une façon absolue, il est probable que le crésol brut du goudron de houille est un mélange de ces trois isomères.

Enfin on a encore extrait du goudron de houille un certain nombre de matières azotées, à réaction alcaline.

Ce sont l'*aniline*, la *pyridine*, la *picoline*, la *lutidine*, la *collidine*, la *quinoléine*, la *quinaldine*, l'*acridine*.

Citons enfin le *carbazol* qui, bien qu'azoté, ne possède pas de propriétés basiques et n'est pas soluble dans les acides.

CHAPITRE II

TRAITEMENT DU GOUDRON

Le goudron est d'abord abandonné dans des décanteurs convenablement disposés, chauffés au besoin, dans lesquels s'effectue sa séparation d'avec les eaux ammoniacales. Sortant de ces appareils, il subit une première distillation dans de vastes chaudières chauffées généralement à feu nu et à une température assez haute, puisque les portions contenant l'anthracène ne distillent qu'au-dessus de 350°. Les produits non volatils restent dans la chaudière de distillation et constituent le *brai*.

Suivant leur volatilité, les produits distillés se séparent en un certain nombre de fractions qu'on recueille séparément ; on a ainsi un premier classement en :

Essence légère, distillant jusqu'à 110° ;

Huile légère, de 110 à 210° ;

Huile contenant le phénol et le naphtalène, de 210 à 240° ;

Huile lourde ou *huile verte*, de 240 à 270° ;

Huile à anthracène, au-dessus de 270°.

L'essence légère et l'huile légère, soumises à la distillation fractionnée, fournissent les hydrocarbures. Mais il est nécessaire, au préalable, de leur faire subir une *épuration chimique*. Cette épuration chimique consiste en un traitement par l'acide sulfurique concentré et un traitement par la soude.

Le traitement par l'acide sulfurique concentré a des effets multiples : d'abord, il sature les produits basiques, aniline, pyridine et bases pyridiques ; il détruit les composés thiophéniques, sulfone et dissout les carbures éthyléniques et acétyléniques, les phénols. D'après M. Lunge, il faut environ 1 kilogramme d'acide pour 10 litres d'essence.

Quant au traitement à la soude, il a moins d'importance, les composés solubles dans la soude n'existant qu'en minime quantité dans ces essences légères.

Après le traitement chimique, on procède à la rectification dans des chaudières d'une capacité allant jusqu'à 3 500 litres. Ces chaudières sont généralement chauffées à feu nu. Les serpentins où s'effectue la condensation des vapeurs, ainsi que les réservoirs où s'emmagasinent les produits volatils condensés, doivent naturellement être suffisamment éloignés et bien isolés du foyer.

On suit la rectification à l'aide d'un thermomètre, et on mène l'opération suivant la nature des produits qu'on désire obtenir.

Ainsi, si l'on veut préparer du *benzol à 90 p. 100*, c'est-à-dire un produit qui, rectifié à nouveau, fournisse 90 p. 100 de benzène, on distille d'abord jusqu'à 110°, en faisant ensuite une seconde fraction jusqu'à 140°, et une troisième jusqu'à 170°.

Si l'on se contente de *benzol à 50 p. 100*, on fait seulement deux fractions, jusqu'à 140° et 170°.

Enfin, pour obtenir des produits purs, on fait subir une dernière et très sérieuse rectification aux produits obtenus précédemment.

C'est Coupier qui, en 1863, a le premier imaginé un appareil destiné à la rectification des benzols bruts. Les

appareils employés aujourd'hui industriellement ne sont que des perfectionnements de celui de Coupier. Leur organe essentiel est une colonne rectificatrice analogue à celles qui servent à la rectification de l'alcool. Les dispositions générales sont à peu près les mêmes. Ils sont construits en cuivre. La chaudière où se charge l'huile à rectifier présente une capacité variable ; elle est chauffée au moyen d'un serpentin de vapeur. Les produits volatils,

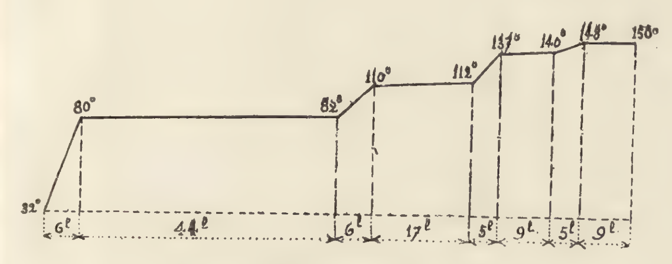


Fig. 15. — Graphique de Croupier.

à leur sortie de la colonne de rectification, sont dirigés dans un serpentin réfrigérant où ils se condensent.

Dans les appareils Savalle, la condensation s'effectue par l'effet d'un courant d'air provenant d'un ventilateur. Ils portent, comme les appareils à rectifier l'alcool, un régulateur automatique de pression dont l'effet est de produire une rectification régulière.

La répartition des différents composants, benzène, toluène, xylènes, s'effectue comme le représente le graphique ci-dessus (fig. 15), dû à Coupier. Ce graphique représente la marche de la rectification de 100 litres d'un benzène brut distillant de 62° à 150° (benzène à 50 p. 100 commercial).

On voit que les parties horizontales des lignes de température correspondent aux produits purs :

80- 82°..............	Benzène.
110-112°..............	Toluène.
137-140°..............	Xylènes.
145-150°..............	Cumènes.

Ces parties sont mises à part ; quant à celles qui correspondent aux lignes de température en pente : 32 à 80° ; 82 à 110° ; 112 à 137° ; 140 à 145°, elles sont constituées par des mélanges des produits adjacents, et doivent être repassées dans une autre opération.

Les parties moyennes, passant entre 170° environ et 250°, sont employées sous le nom de *naphtes*.

Enfin les parties les plus lourdes sont jointes aux huiles lourdes de la première rectification et traitées avec elles.

Les huiles lourdes sont traitées pour l'extraction du phénol et du naphtalène.

L'extraction des phénols s'effectue en mettant à profit leur propriété d'être solubles dans les lessives alcalines. L'huile distillant entre 170 et 230° est envoyée dans une cuve en fer munie d'un agitateur et additionnée d'une lessive de soude saturée à chaud. La combinaison du phénol et de l'alcali s'effectue, la masse huileuse se convertit en une bouillie de cristaux. On décante d'abord ce qui se sépare à l'état d'huile ; puis on ajoute de l'eau chaude qui, à la faveur de l'agitation, dissout les phénates de soude. Il se forme deux couches : une couche légère, comprenant les produits non phénoliques, et une couche aqueuse lourde. On les décante et on traite cette dernière soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide carbonique. Les phénols sont mis en liberté et montent à la surface en couche huileuse.

On les soutire, on les dessèche au moyen de chlorure de



Fig. 16. — Essoreuse Fernand Dehaître.

calcium fondu, et on rectifie dans des cornues en fonte, chauffées généralement au moyen de vapeur surchauffée.

Il passe d'abord une partie avant 180° ; on la met à part pour repasser dans un traitement ultérieur. Ensuite, de 180 à 300°, passe un produit riche en phénol. On l'abandonne au refroidissement vers 6-8°. Le phénol cristallise, on le sépare au moyen d'une essoreuse.

L'essoreuse est une machine très utile, extrêmement employée dans l'industrie des produits chimiques, Elle se compose essentiellement d'un panier cylindrique à parois perforées, animé d'un mouvement de rotation très rapide (1 000 à 1 500 tours par minute). On charge dans ce panier le mélange pâteux du corps solide et du liquide qu'il s'agit de séparer. La machine étant mise en mouvement, sous l'influence de la force centrifuge, le liquide est chassé à travers les orifices très fins du panier, tandis que le corps solide est retenu. Au cas où la ténuité de celui-ci serait telle qu'il pourrait aussi s'échapper à travers les orifices, on interpose entre la paroi et le produit une toile grossière.

La figure 16 représente une essoreuse construite par M. Dehaître. Le mouvement de la transmission de l'atelier est transmis au panier par l'intermédiaire de cônes à friction.

Ce système d'essoreuse où la commande est au-dessus du panier est très robuste et a, de plus, l'avantage que l'organe de transmission peut être facilement visité. Mais le chargement et le déchargement sont moins aisés que dans l'essoreuse construite par M. Buffaud, que représente la figure 17.

Ici la commande est au-dessous du panier, ce qui rend la manœuvre plus facile. Mais la visite des organes est plus malaisée. Cette dernière essoreuse est actionnée, non par une courroie de transmission, mais par une petite

machine à vapeur autonome placée sur le bâti même de l'appareil. C'est le meilleur système lorsque l'essoreuse doit fournir un travail continu.

On construit également des essoreuses à commande

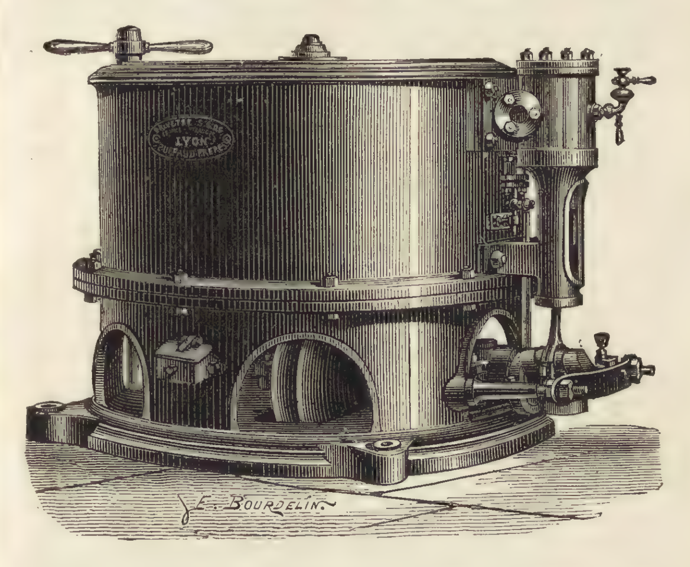


Fig. 17. — Essoreuse à mouvement en dessous, à moteur direct (Buffaud).

électrique, où le panier est monté directement sur l'arbre d'un petit moteur électrique.

Le phénol brut ainsi obtenu est purifié ensuite par une nouvelle distillation, suivie d'une cristallisation. Bien entendu, nous ne prétendons donner ici que des procédés généraux de travail, chaque fabricant apportant des variantes dans le but de diminuer les frais de traitement ou d'améliorer les produits.

L'huile lourde fournit également une matière précieuse,

considérée pendant longtemps comme un résidu sans valeur, le *naphtalène*. Ce carbure est surtout, abondant dans le goudron de gaz, d'après M. Brunck.

Le naphtalène est aujourd'hui la matière première de la fabrication d'un grand nombre d'azoïques. C'est en partant du naphtalène également que la Badische Anilin- und Sodafabrik prépare l'indigotine artificielle.

Le naphtalène se dépose spontanément si l'on abandonne au refroidissement l'huile lourde débarrassée des phénols par le traitement à la soude. Après essorage et pressage, on obtient le naphtalène brut, qu'il s'agit de purifier. On s'est adressé à la sublimation, mais c'est là une opération trop coûteuse. Il est préférable de procéder à une purification chimique. On commence par un lavage à l'acide sulfurique à 60° B., qui le débarrasse de la plus grande partie de ses impuretés. Ensuite, on le soumet à un lavage à la soude diluée, qui élimine et l'acide sulfurique et les traces de corps phénoliques qui ont pu subsister. Enfin on le distille par grandes quantités, en ayant naturellement soin de ne pas refroidir au-dessous de 80° l'eau qui entoure le réfrigérant. La distillation est le seul moyen, à l'exclusion de la sublimation, qui permette de travailler le produit suffisamment en grand pour les besoins de la pratique. On arrive ainsi à produire le naphtalène à un prix inférieur à 20 francs les 100 kilogrammes.

Enfin, reste le traitement des *huiles à anthracène*. Ce produit contient un mélange fort complexe de carbures : naphtalène, méthylnaphtalène, anthracène, phénanthrène, acénaphtène, biphényle, méthylanthracène, pyrène, chrysène, rétène, fluorène, fluoranthène, chrysogène, benzérythrène, carbazol, acridine, etc. C'est une huile

très épaisse, verte et fluorescente. On l'abandonne à elle-même, pendant un temps plus ou moins long, jusqu'à ce

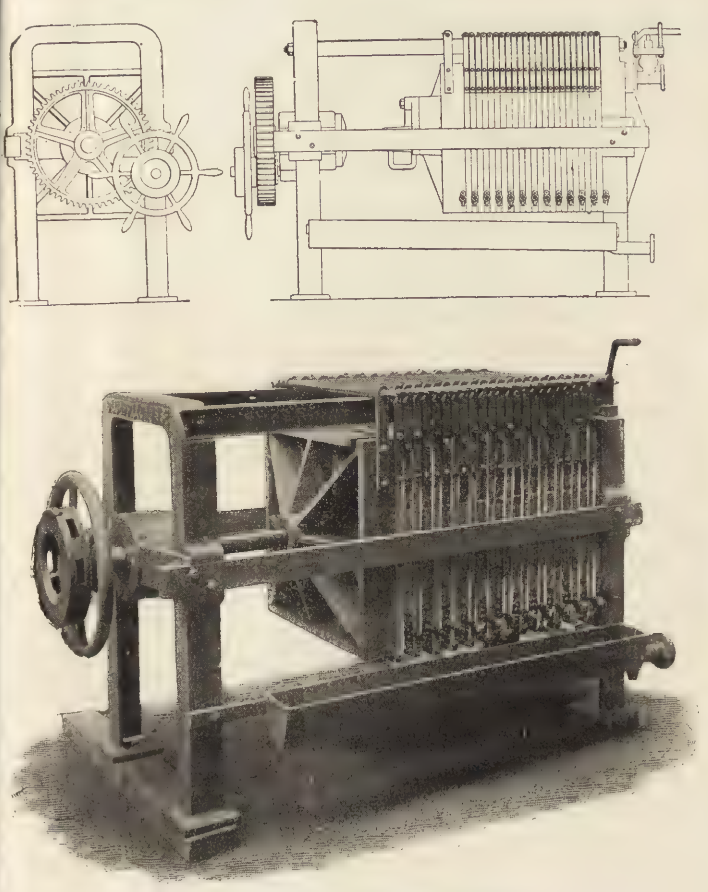


Fig. 18. — Filtre-presse (Lumpp).

qu'elle cristallise. Quand elle est à cet état, on la passe à froid au filtre-presse.

Comme l'essoreuse, le filtre-presse est un des outils les plus indispensables au fabricant de produits chimiques. La figure 18 représente un de ces appareils, construit par M. Lumpp. Il se compose d'une série de plateaux dont l'ensemble constitue une suite de chambres dans lesquelles se rend la matière à filtrer. Ces plateaux sont maintenus solidement entre deux fortes plaques de fonte dont l'une est reliée à une vis de pression. Entre les plateaux, on tend des toiles filtrantes et à l'aide de la vis on serre énergiquement le tout de manière à assurer l'étanchéité. La masse à filtrer est chassée dans l'appareil soit par pression hydrostatique au moyen d'un bac en charge, soit à l'aide d'une pompe spéciale. Le liquide clair s'écoule par une série de robinets disposés à la partie inférieure, tandis que les tourteaux restent entre les toiles. Une disposition spéciale permet d'effectuer, s'il en est besoin, un lavage dans le filtre même. Pour extraire les tourteaux, on desserre la vis, on écarte les plateaux et on fait tomber la matière solide dans un plateau disposé au-dessous de l'appareil.

Les gâteaux ainsi obtenus contiennent à peu près 12 à 15 p. 100 d'anthracène. On a essayé également, pour ce travail, l'essoreuse. Après cette première *pression à froid*, on procède à une *pression* à chaud, qui s'opère dans des presses hydrauliques (fig. 19) munies de plateaux intermédiaires chauffés par une circulation d'eau chaude ou de vapeur. Par cette opération, on arrive à obtenir un produit dont la teneur en anthracène pur est de 30 à 55 p. 100. Pour monter plus haut, on est obligé d'avoir recours à des lavages au moyen de *solvent naphta*, mélange de xylènes, de pseudo-cumène et de mésitylène provenant de la rectification des huiles

légères. Le phénanthrène y est plus soluble que l'anthracène. On divise le tourteau sortant de la presse hydraulique, on le soumet dans de grands bacs à agitateurs à l'action du solvent naphta, à une température

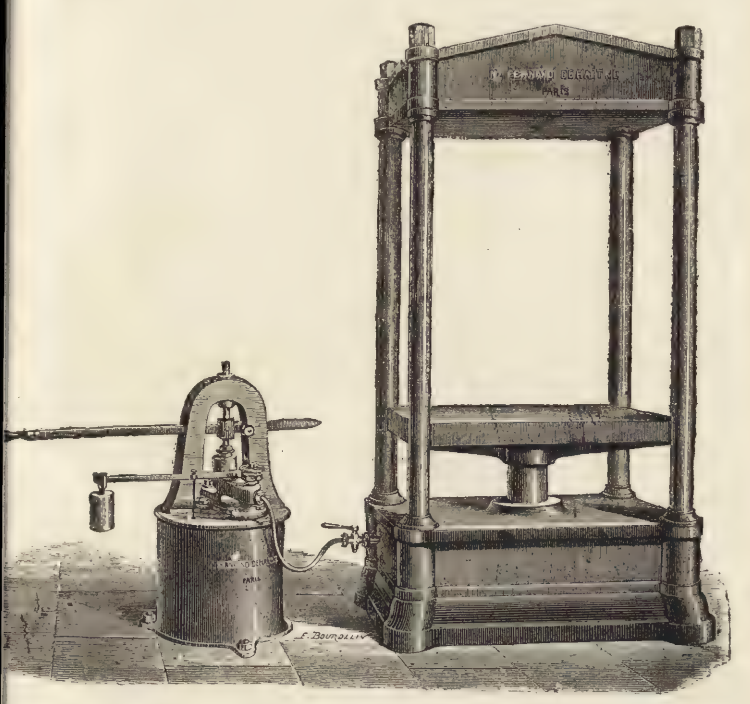


Fig. 19. — Presse hydraulique avec pompe d'injection à levier.

de 40-50°. On envoie ensuite la masse dans des filtres-presses. On arrive ainsi à un produit qui titre jusqu'à 70 p. 100 d'anthracène.

Pour arriver à une purification plus avancée, on procède alors à une distillation en présence de potasse et de

chaux. La potasse a pour effet de détruire principalement le chrysène. Malheureusement une partie de l'anthracène est également perdue dans ce traitement.

Pour terminer la purification de l'anthracène et le rendre propre à la fabrication de l'alizarine, on l'entraîne par la vapeur surchauffée. L'appareil se compose de deux fours accolés. Dans l'un se trouve un serpentin de fer dans lequel circule de la vapeur qui se trouve ainsi portée à une haute température. Le second four renferme une caisse en tôle où l'anthracène est amené l'état liquide; à la surface de la masse liquéfiée se trouve un tube de fer perforé par lequel s'échappe la vapeur surchauffée qui vient entraîner les vapeurs d'anthracène. Le mélange de vapeurs d'eau et d'anthracène va se condenser dans une chambre où tombe continuellement de l'eau divisée en pluie fine par une pomme d'arrosoir. L'anthracène se trouve de la sorte amené à un état de division parfait, qui le rend tout à fait propre au travail qu'il doit subir ultérieurement.

CHAPITRE III

EXAMEN DES MATIÈRES PREMIÈRES

Le *benzène*, le *toluène*, les *xylènes*, le *cumène* sont essayés par distillation fractionnée. Le benzène doit de plus cristalliser par refroidissement et fondre ensuite à + 6°.

Pour le *phénol*, on prend aussi le point de fusion (+ 42°) et le point d'ébullition (180°).

Le *naphtalène* pur doit fondre à 79° et distiller à 216-217°. Fondu en un petit cylindre et exposé à l'air sur une plaque de verre, il doit s'évaporer en quelques jours sans laisser de résidu et ne pas rougir (présence de phénol). Chauffé dans un tube à essai avec de l'acide sulfurique pur, à 170-200°, il ne doit donner qu'une légère coloration grise et nullement rouge.

Pour l'*anthracène*, on détermine la quantité d'anthraquinone que fournit l'oxydation d'un poids déterminé. Un gramme de l'anthracène à essayer est dissous dans 45 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et on verse goutte à goutte dans cette solution un mélange de 15 grammes d'acide chromique, 10 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et 10 centimètres cubes d'eau. On chauffe le tout pendant deux heures à l'ébullition ; on abandonne ensuite au repos, à froid, pendant douze heures. Ensuite on dilue dans 40 centimètres cubes d'eau et on abandonne de nouveau pendant trois heures. L'an-

thraquinone se rassemble ; on la lave à l'eau, puis avec une eau légèrement alcaline, ensuite avec de l'eau pure. On sèche le précipité à 100°, dans un petit creuset.

Le produit est ensuite soumis pendant dix minutes, à la température de 100°, à l'action de 10 parties d'acide sulfurique fumant à 68° B. L'anthraquinone se dissout seule ; on filtre, on laisse la solution s'hydrater au contact de l'air, dans une capsule. Il se forme un hydrate cristallisé ; on ajoute 200 centimètres cubes d'eau, on filtre, on lave à l'eau alcaline, à l'eau pure, et finalement on pèse après avoir séché à 100°. Du poids d'anthraquinone trouvé, on déduit la teneur de l'échantillon en anthracène réel.

CHAPITRE IV

LES PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Nous décrirons dans ce chapitre la préparation d'un certain nombre de composés qui servent de transition entre les matières premières initiales dont il vient d'être parlé et les matières colorantes qui en dérivent.

DÉRIVÉS NITRÉS

L'acide azotique, AzO^3H, réagissant sur les corps de la série aromatique, donne, par élimination d'une molécule d'eau, des *dérivés nitres*, caractérisés par la présence du groupement AzO :

$$RH + AzO^3H = H^2O + RAzO^2.$$

Quelques-uns de ces dérivés nitrés possèdent des propropriétés colorantes ; d'autres constituent des termes de passage pour l'obtention de matières colorantes.

La nitration s'effectue soit au moyen de l'acide azotique fumant, soit au moyen d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, soit enfin au moyen de l'acide azotique en présence d'acide acétique.

Nitrobenzène, $C^6H^5.AzO^2$. — On opère la nitration dans une cuve en fonte, munie d'une enveloppe dans laquelle on peut faire circuler de l'eau froide. Dans l'intérieur de la cuve se meut un agitateur.

Pour 100 kilogrammes de benzène, on emploie un mélange de 120 kilogrammes d'acide nitrique à 40-44° B. et de 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B.

La benzine est placée dans la cuve et on fait couler lentement le mélange sulfonitrique en mettant en mouvement l'agitateur. L'opération dure de six à huit heures; on s'arrange pour maintenir la température vers 30° dans la première moitié de l'opération, et on la laisse monter à la fin vers 80°. Si l'opération est bien conduite, il ne doit, à aucun moment, se dégager de vapeurs nitreuses, qui seraient l'indice d'une oxydation.

L'opération terminée, on fait couler le produit par une tubulure de vidange placée à la partie inférieure de la cuve, et on l'envoie dans des baquets en bois, où on procède à un lavage méthodique, d'abord avec de l'eau pure, puis avec une solution de carbonate de soude, enfin avec de l'eau. Le produit lavé est placé dans une chaudière munie d'un barboteur par lequel on injecte de la vapeur sous pression qui entraîne le produit. On n'a plus qu'à le recueillir et à le séparer de l'eau entraînée. Le rendement doit être de 150 p. 100 du benzène employé.

Le nitrobenzène cristallise au-dessous de 0° et fond à + 3° quand il est pur; il distille entre 205 et 210°; sa densité = 1,2. Il possède une odeur assez agréable rappelant l'amande amère.

Nitrotoluènes. — Ici, à cause de la double substitution, on se trouve en présence de trois isomères possibles :

CH^3 — AzO^2 (position ortho)

Ortho-nitrotoluène.
Bout à 220-228°; liquide.

CH^3 — AzO^2 (position para)

Para-nitrotoluène.
Bout à 240°; fond à 54°.

En opérant comme avec le benzène, on obtient un mélange d'ortho-nitrotoluène et de para-nitrotoluène, environ 66 p. 100 du premier et 33 p. 100 du second.

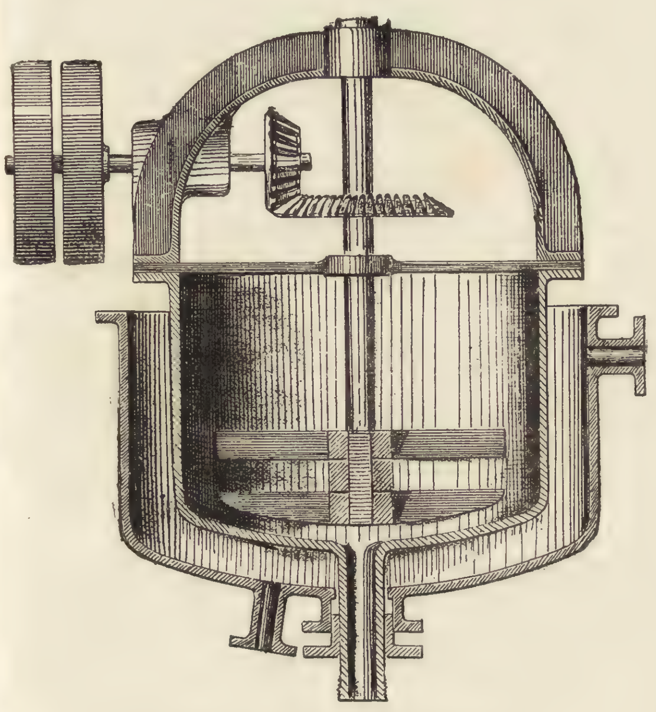


Fig. 20. — Appareil à nitration.

Une fois qu'on a obtenu le mélange des deux isomères, on le refroidit fortement. Le dérivé para se dépose. On l'essore à basse température, et on le passe à la presse hydraulique.

Mononitronaphtalène. — L'action de l'acide nitrique

ou du mélange sulfonitrique sur le naphtalène fournit un dérivé nitré en position α :

AzO^2

L'opération se fait dans un appareil tel que celui que représente la figure 20, muni d'un agitateur robuste. On opère avec 250 kilogrammes de naphtalène pulvérisé et un mélange de 300 kilogrammes d'acide nitrique à 40° B. et 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., à une température comprise entre 40 et 50°. Le produit est ensuite envoyé dans des bacs en bois garnis de plomb où il se dépose sous la forme d'huile. A cet état, on le lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante et finalement on le granule en l'agitant pendant le refroidissement.

L'α nitro-naphtalène est une poudre jaune cristalline.

Dérivés binitrés. — En faisant agir de nouveau l'acide nitrique, à chaud, sur les dérivés mononitrés, on prépare des dérivés binitrés. Les dérivés usuels sont :

Le *méta-binitrobenzène*

AzO^2

AzO^2

qui est cristallisé, fusible à 90° quand il est pur. Il sert à la fabrication des *bruns Bismarck* ;

La *binitrotoluène* 2.4

CH^3

AzO^2

AzO^2

qui s'obtient par nitration subséquente du dérivé mono nitré ortho et fond à 71°.

DÉRIVÉS AMINÉS

La réduction des dérivés nitrés conduit aux amines, caractérisées par le groupement AzH^2 :

$$R.AzO^2 + 6H = 2H^2O + R.AzH^2.$$

L'agent réducteur le plus fréquemment employé est le chlorure ferreux, que l'on produit par l'action de la tournure de fer sur l'acide chlorhydrique; quelquefois, on emploie le chlorure stanneux, c'est-à-dire un mélange de grenaille d'étain et d'acide chlorhydrique.

Aniline, $C^6H^5.AzH^2$. — Elle se prépare par réduction du nitrobenzène, au moyen de la tournure de fonte et de l'acide chlorhydrique :

$$C^6H^5.AzO^2 + 6H = C^6H^5.AzH^2 + 2H^2O.$$

L'opération s'effectue dans des cuves en fonte verticales, munies d'un agitateur. Comme on travaille avec une faible quantité d'acide chlorhydrique, l'attaque de l'appareil est insignifiante. Pour éviter les dépenses qu'occasionnerait le renouvellement de l'appareil entier après un usage prolongé, on emploie des cuves en deux pièces réunies par un joint. C'est la partie inférieure qui s'use seule et qu'on remplace de temps en temps.

On n'emploie pas la quantité d'acide chlorhydrique qui serait nécessaire pour produire la réduction d'après l'équation.

$$Fe + 2HCl = FeCl^2 + H^2.$$

Il se passe, au cours de l'opération, des réactions plus complexes; c'est en réalité le chlorure ferreux qui fonctionne comme réducteur.

Pour 100 kilogrammes de nitrobenzène, on emploie

30 kilogrammes de tournure de fonte, et seulement 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique avec 20 litres d'eau. La tournure de fonte est ajoutée peu à peu au mélange, à un état de finesse de plus en plus grand, et à intervalles réglés. La masse est continuellement agitée. Il faut avoir soin de régler l'addition de tournure de fonte de façon que la température ne s'élève pas trop, car alors, comme l'a montré Scheurer-Kestner, on pourrait avoir une réduction trop complète qui irait jusqu'à la formation de benzène :

$$C^6H^5AzO^2 + 8H = C^6H^6 + AzH^3 + 2H^2O.$$

Lorsque la réduction est terminée, on ajoute de la chaux jusqu'à réaction fortement alcaline ; l'aniline vient surnager, on la décante. Pour extraire ce qui reste dans les eaux-mères, on fait passer dans l'appareil même, au moyen d'un barboteur disposé à cet effet, un courant de vapeur à la pression de 4 kilogrammes.

L'aniline vient surnager l'eau condensée ; on la décante, et les eaux qui en sont saturées sont renvoyées dans la chaudière, de façon à n'avoir aucune perte d'aniline à supporter.

L'aniline se prépare aujourd'hui par quantités réellement considérables ; elle est en effet le point de départ d'une foule de matières colorantes très employées.

L'aniline pure bout à 183°,5-184°. Elle est un peu soluble dans l'eau (dans 32 p. d'eau à froid et 20 p. à chaud). On vérifie sa pureté en prenant son point d'ébullition : elle doit distiller dans l'espace d'un demi-degré.

Un certain nombre de dérivés de l'aniline sont préparés en quantités importantes. En premier lieu les sels,

et principalement le chlorhydrate, qui est employé dans la teinture et l'impression en noir d'aniline.

Chlorhydrate d'aniline, $C^6H^5.AzH^2,HCl$. — Il se prépare en saturant l'amine par de l'acide chlorhydrique exempt de fer. L'opération s'effectue dans des cuves en grès. Le liquide s'échauffe pendant la saturation. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux de chlorhydrate qu'on essore et qu'on sèche à l'étuve. Ce sel de premier jet est le plus pur. Les eaux-mères, abandonnées à elles-mêmes, déposent un sel moins pur et verdissant plus rapidement à la lumière. On ne concentre pas les eaux qui restent après cette deuxième cristallisation, mais on les traite par la chaux et on les entraîne à la vapeur pour régénérer l'aniline.

Acide para-sulfanilique

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 & (1) \\ SO^3H & (4) \end{cases}$$

Ce dérivé, qui sert à préparer un certain nombre d'azoïques, s'obtient en déshydratant le sulfate d'aniline :

$$C^6H^5.AzH^2 + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H \end{cases}$$

On opère en chauffant le sulfate d'aniline soit dans des caisses en tôle chauffées à feu nu, soit dans des caisses prismatiques en tôle disposées dans un four. Le chargement pour une caisse est de 8 kilogrammes d'aniline et 5 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°B. La température nécessaire est de 185-190°. Le rendement atteint 95 p. 100 de la théorie.

L'acide para-sulfanilique se présente sous la forme de

petits cristaux blancs renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. On l'emploie généralement sous la forme de *sulfanilate de soude.*

Acide méta-sulfanilique,

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 & (1) \\ SO^3H & (3) \end{cases}$$

Il se prépare par un moyen détourné, en partant du nitrobenzène. On chauffe celui-ci dans une marmite en fonte, au bain-marie à 100°, pendant huit ou dix heures, avec 3 fois son poids d'acide sulfurique à 24 p. 100 d'anhydride. La sulfonation s'effectue en méta. On n'a plus qu'à réduire ce méta-sulfonitrobenzène par la tournure de fer pour obtenir l'acide méta-sulfanilique. Le rendement est de 90 à 95 p. 100 de la théorie. Ce composé est plus soluble dans l'eau que le dérivé para. On l'emploiera donc pour préparer des couleurs très solubles.

Acétanilide,

$$C^6H^5.Az \begin{cases} H \\ COCH^3 \end{cases}$$

Elle se prépare en déshydratant l'acétate d'aniline. On chauffe progressivement jusqu'à 250° un mélange d'aniline et d'acide acétique. L'introduction du groupe acétyle se fait ici par substitution à un hydrogène du groupe AzH^2.

C'est un corps cristallisé en paillettes blanches, fusibles à 112°. Elle a été employée en thérapeutique sous le nom d'*antifébrine.*

Para-nitraniline. — Cette matière, très employée aujourd'hui pour obtenir une magnifique couleur azoïque rouge, se prépare en nitrant l'acétanilide par l'action de

l'acide nitrique fumant à basse température. On obtient ainsi un mélange d'ortho- et de para-nitraniline où la para domine. La para-nitracétanilide obtenue, on la chauffe avec de l'acide sulfurique à 50 p. 100 qui élimine le groupement $CO\text{-}CH^3$, par hydratation, à l'état d'acide acétique, et on obtient la para-nitraniline :

$$C_6H_4(AzO^2)(Az{<}^{H}_{COCH^3}) + H^2O = CH^3.CO^2H + C_6H_4(AzH^2)(AzO^2)$$

Para-nitracétanilide. — Ac. acétique. — Para-nitraniline.

Elle se précipite par refroidissement à l'état de sulfate, que l'eau dissocie.

La para-nitraniline se prépare actuellement à l'état de pureté parfaite. C'est une poudre cristalline, fusible à 146°.

Méta-nitraniline,

$$C_6H_4(AzH^2)(AzO^2)$$

Ce dérivé, qui trouve son application dans la fabrication du *Jaune d'anthracène*, se prépare à partir du méta-dinitrobenzène. Il faut opérer de manière à ne réduire qu'un seul des groupes AzO^2, Pour cela, on emploie un réducteur faible, tel que le sulfure d'ammonium, qu'on produit au sein même de la masse, en opérant en solution ammoniacale alcoolique et y faisant arriver un courant de gaz sulfhydrique. On peut parvenir aussi au résultat voulu en ne faisant intervenir que la quantité de réducteur, étain ou fer et acide chlorhydrique, strictement nécessaire.

La méta-nitraniline fond à 114°.

Diméthylaniline. — La méthylation de l'aniline peut donner naissance à deux composés :

$$C^6H^5.Az\begin{cases}CH^3\\H\end{cases} \qquad C^6H^5.Az\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Mono-méthylaniline. Diméthylaniline.

C'est cette dernière qui est la plus intéressante, étant

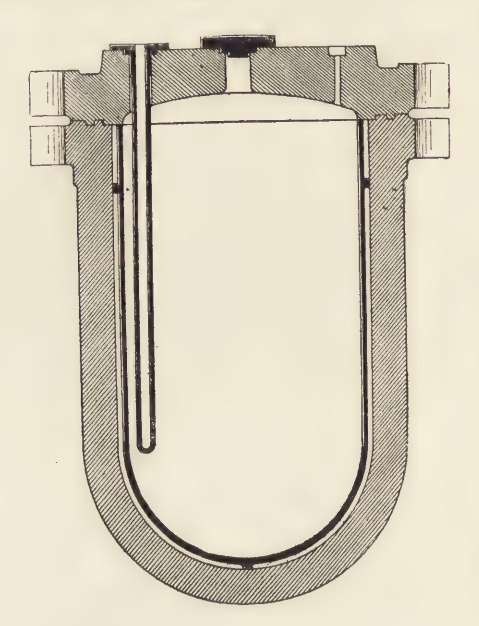


Fig. 21. — Autoclave.

le point de départ de nombreuses matières colorantes. Pour la préparer, on chauffe en vase clos un mélange d'aniline, d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique. On se sert d'un autoclave en fonte tel que celui que repré-

sente la figure 21, à parois très épaisses (100 millimètres environ), d'un diamètre intérieur de 50 à 60 centimètres, d'une profondeur de 90 centimètres. Le couvercle est fixé à la marmite par des boulons résistants, l'étanchéité est assurée par un joint de plomb. Ce couvercle porte un manomètre, une soupape de sûreté réglée à 30 kilogr. et un orifice portant une tubulure avec un robinet et un raccord. On a soin de ne prendre qu'une quantité d'acide chlorhydrique inférieure à celle qui correspondrait à l'alcool méthylique employé, afin d'éviter l'introduction de groupes de méthyle dans le noyau, ce qui donnerait des méthyltoluidines. La charge pour l'appareil ayant les dimensions indiquées se compose de

Chlorhydrate d'aniline..............	25 kilogr.
Aniline	75 —
Alcool méthylique...................	75 —

ce qui représente 93 kilogr. d'aniline et 7 kilogr. d'acide chlorhydrique HCl.

On chauffe au bain d'huile, vers 200°. On suit la marche de l'opération d'après les indications du manomètre. La pression maxima est de 27-28 atmosphères, à une température d'à peu près 240°.

Quand la réaction est terminée, le manomètre baisse, ce qui indique qu'il n'y a plus de chlorure de méthyle libre dans l'appareil. On laisse refroidir, on fait échapper les gaz par la soupape de sûreté, on enlève le manomètre et on le remplace par un tube en forme de siphon plongeant jusqu'au fond de l'appareil. Au moyen d'une pression d'air, on envoie le produit dans un décanteur. On soutire le liquide aqueux, qui renferme du chlorhydrate de diméthylaniline, et on en régénère la base en le neutra-

lisant par de la soude. Le produit obtenu ainsi est moins pur que celui de premier jet.

Celui ci est suffisamment pur pour la fabrication des violets mais il ne saurait être employé à celle des verts, car il renferme une petite quantité de monométhylaniline. Cette dernière est plus basique que la diméthylaniline, et c'est cette propriété qu'on met à profit pour séparer les deux bases. On bat le mélange avec une quantité insuffisante d'acide sulfurique, qui dissout la base secondaire et n'attaque pas la base diméthylée. On n'a qu'à décanter l'huile qui surnage après l'agitation. C'est de la diméthylaniline pratiquement pure. Les eaux, saturées par de la soude, abandonnent un mélange contenant de la monométhylaniline. On peut l'employer tel quel à la fabrication des violets, ou bien le traiter ultérieurement pour le méthyler complètement. Pour avoir de la diméthylaniline chimiquement pure, on n'a qu'à chauffer l'amine impure avec de l'acide acétique cristallisable. La monométhylaniline est transformée en *méthylacétanilide*,

$$C^6H^5.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\COCH^3\end{matrix}\right.,$$

tandis que la diméthylaniline reste inaltérée.

La formation de cette méthylacétanilide, si l'on remplace l'acide acétique par l'anhydride acétique, s'effectue à froid, avec dégagement de chaleur. On a basé sur ce fait une méthode d'analyse consistant à mesurer l'élévation de température, qui est proportionnelle à la quantité de monométhylaniline contenue dans le mélange.

On peut aussi procéder à ce dosage en traitant, avec les précautions que nous indiquerons plus loin, le mélange

par le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique. La monométhylaniline est transformée en *nitrosamine* :

$$C^6H^5.Az\begin{cases}AzO\\CH^3\end{cases}$$

qu'on recueille et qu'on pèse. Du poids trouvé, on déduit la proportion de monométhylaniline existant dans le mélange.

Toluidines, $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\AzH^2\end{cases}$

L'industrie emploie l'*ortho-toluidine* et la *para-toluidine*

CH³ / AzH² (ring)
Ortho-toluidine.

CH³ / AzH² (ring)
Para-toluidine.

qui s'obtiennent par réduction des nitrotoluènes correspondants, exactement comme il a été dit pour la préparation de l'aniline. Tandis que dans ce cas la réduction s'effectuait presque théoriquement, on a ici à supporter une perte de 5 à 6 p. 100. On a remarqué que la réduction des corps nitrés s'effectue d'autant moins bien que le poids moléculaire est plus élevé.

Ou bien on procède tout d'abord à la séparation de l'ortho- et du para-toluène comme nous l'avons indiqué plus haut, ou bien on réduit le mélange brut des nitrotoluènes et on sépare les amines formées.

Pour cela, on met à profit ce fait que la basicité de la para-toluidine est supérieure à celle de l'ortho-toluidine. Dans un cylindre en tôle doublée de plomb, muni d'un

agitateur, on introduit la toluidine brute avec la quantité d'acide sulfurique correspondant à la quantité de para-toluidine existant dans le mélange (ce qu'on sait par une expérience préalable). Ensuite, on fait passer un courant de vapeur : l'ortho-toluidine est entraînée, tandis que la para-toluidine reste dans l'appareil à l'état de sulfate. En répétant ce traitement plusieurs fois, on arrive à obtenir une ortho-toluidine qui ne renferme pas plus de 1 à 2 p. 100 de dérivé para. La para-toluidine est mise en liberté par la soude et entraînée à la vapeur.

Xylidines, $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ AzH^2 \end{cases}$

Le goudron renferme, comme nous l'avons dit, un mélange des trois xylènes. La nitration de ce mélange, puis la réduction, fournissent un mélange de xylidines.

Ce mélange a été d'abord employé comme tel à la fabrication des *Ponceaux de xylidine*. Par une suite de traitements assez compliqués, on est arrivé à extraire à l'état de pureté la *xilidine 1.3.4*,

CH^3 (sommet du noyau), CH^3 (côté), AzH^2 (bas)

qui bout à 214°. Elle sert à la fabrication du *Ponceau de xylidine 3 R.*

Diphénylamine, $C^6H^5\text{-}AzH\text{-}C^6H^5$. — Cette amine, qui sert à la production de matières colorantes bleues, s'obtient en chauffant un mélange de chlorhydrate d'aniline et d'aniline :

$$C^6H^5.AzH^2,HCl + C^6H^5.AzH^2 = C^6H^5.AzH.C^6H^5 + AzH^3 + HCl.$$

Dans un autoclave émaillé, on chauffe 70 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline et 50 kilogrammes d'aniline, d'abord pendant deux heures à 200°, ensuite pendant douze heures à 250°. La pression monte à 12 kilogrammes.

Cette base est faiblement basique et ses sels sont dissociés par l'eau. C'est cette propriété qu'on utilise pour purifier la diphénylamine. On la dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, puis on verse ce chlorhydrate dans un grand excès d'eau. La base se précipite à l'état pulvérulent, on la recueille sur filtre et on la lave d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude.

Naphtylamines, $C^{10}H^{7}AzH^{2}$. — Ces amines, dérivées du naphtalène, se présentent sous deux formes isomériques ; l'α-naphtylamine et la β naphtylamine :

AzH^2 AzH^2

α-naphtylamine. β-naphtylamine.

L'α-*naphtylamine* se prépare en grandes quantités, par réduction de l'α-nitronaphtalène, dont la préparation a été décrite plus haut. La réduction s'effectue avec la tournure de fonte et l'acide chlorhydrique. Les proportions employées sont les suivantes :

Nitronaphtalène	600	kilogr.
Tournure de fer	800	—
Acide chlorhydrique	40	—

On mélange le fer et l'acide chlorhydrique avec un peu d'eau et on y ajoute peu à peu le nitronaphtalène. La réaction dégage une grande quantité de chaleur, et il convient d'éviter que la température de la masse ne s'élève au-dessus de 50° (37 à 40° sur les parois de l'appareil).

Quand tout le naphtalène a été ajouté, on agite encore pendant sept ou huit heures.

Le produit de la réaction est une masse semi-solide. Pour en extraire la naphtylamine, on la dispose dans des caisses plates en tôle, qu'on charge sur les gradins d'une

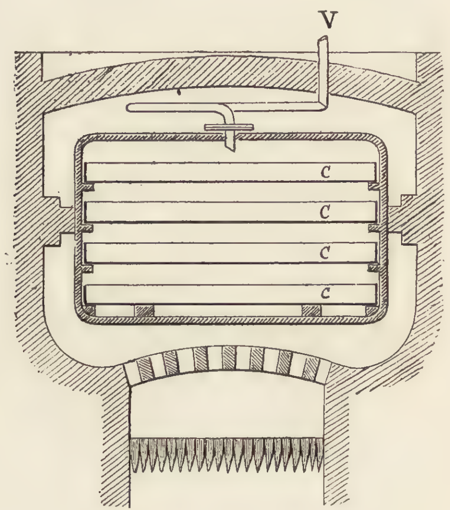


Fig. 22. — Cornue à étages pour la sublimation de l'α naphtylamine.

cornue à étages et on chauffe fortement, en faisant arriver dans le haut de la cornue un rapide courant de vapeur surchauffée (fig. 22).

On produit la condensation du mélange de vapeurs dans des serpentins en fer de large diamètre, entourés d'eau à 60°.

On recueille ainsi une huile brune qui se solidifie par le refroidissement. On la passe à la presse pour éliminer

l'eau et les matieres huileuses ; enfin on lui fait subir un deuxième entraînement à la vapeur surchauffée.

On obtient de la sorte l'α-naphtylamine pure. C'est une matière de couleur grise, douée d'une odeur des plus désagréables.

Elle fond à 50° et bout vers 300°.

Le rendement dans cette préparation est beaucoup moins bon que dans le cas de l'aniline ou de la toluidine.

La β-*naphtylamine* ne peut être obtenue par réduction du dérivé nitré correspondant, car celui-ci ne se forme pas par action de l'acide nitrique sur le naphtalène. Pour la préparer, on s'adresse au β naphtol, dont la fabrication se fait très aisément et va être décrite. Le gaz ammoniac réagit sur les phénols en donnant naissance aux amines correspondantes. Ainsi, dans le cas du β naphtol, on arrive à la β naphtylamine :

$$\underset{\text{Naphtol}}{C^{10}H^7.OH} + AzH^3 = H^2O + \underset{\text{Naphtylamine.}}{C^{10}H^7.AzH^2}$$

C'est une réaction générale, qu'on a également appliquée à la préparation d'autres amines. En même temps, et suivant les conditions de la réaction, prend naissance une certaine quantité d'une base secondaire, qui est la *dinaphtylamine :*

$$2C^{10}H^7OH + AzH^3 = 2H^2O + AzH \Big\langle \begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^{10}H^7 \end{matrix}$$

On travaille avec deux autoclaves en fonte. Dans l'un on place de l'ammoniaque à 28° B. ; en chauffant, le gaz ammoniac distille et se rend par un tuyau de raccordement dans une colonne contenant de la chaux vive, où il se dessèche. De là, il passe dans un second autoclave qui renferme le β naphtol et qui est chauffé à 150-160°. La

pression, élevée au début, décroît lentement, ce qui indique que le gaz ammoniac est absorbé. Il faut environ trois jours pour que la moitié du naphtol entre en réaction.

La séparation de la naphtylamine formée et du naphtol non entré en réaction est facile. Il suffit de traiter la masse par la soude, qui dissout le naphtol. Le résidu est ensuite épuisé par l'acide chlorhydrique, qui dissout la naphtylamine. La solution est sursaturée par la soude ; la naphtylamine se précipite, on la lave et on la fond.

La β dinaphtylamine, qui a pris naissance en plus ou moins grande quantité dans la réaction, se trouve séparée par ce fait qu'elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

L'α et la β naphtylamine sont employées en grandes quantités dans la fabrication des matières colorantes azoïques. Leurs dérivés sulfonés surtout jouent un rôle très important, aussi devons-nous leur consacrer quelques lignes.

Dérivés sulfonés de l'α naphtylamine. — Le plus anciennement connu est l'*acide α-naphtylamine-sulfonique 1.4*, ou *acide naphtionique de Piria*,

AzH^2

SO^3H

Sa préparation s'effectue dans une chaudière en fonte à double fond, munie d'un agitateur mécanique, telle que celle que représente la figure 23. On y charge 300 kilogr. d'acide sulfurique à 66° B, on fait mouvoir l'agitateur et on projette par l'orifice de chargement, par petites quan-

tités, 75 kilogr. d'α-naphtylamine à 98 p. 100, concassée. La température s'élève assez pour que la masse se

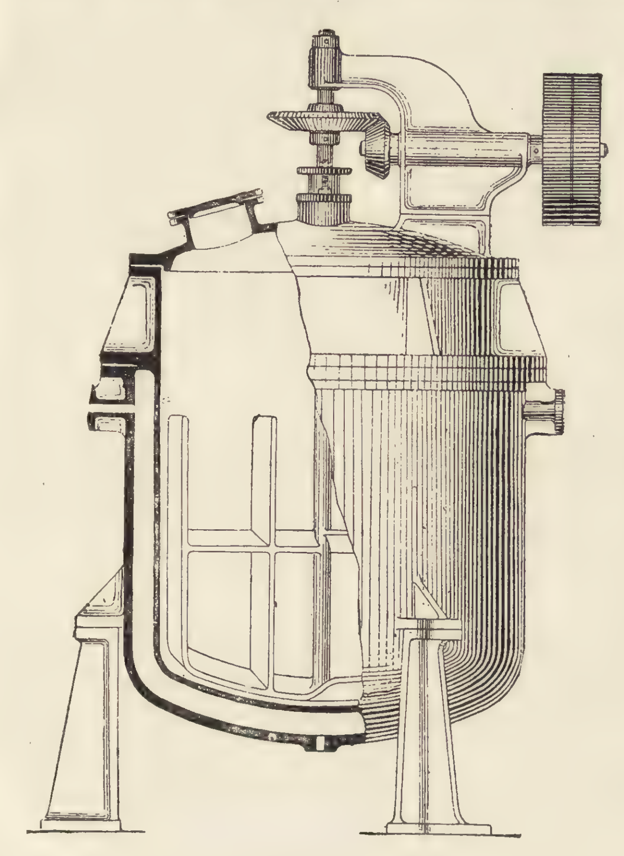


Fig. 23. — Sulfonation de la naphtylamine.

fluidifie. Parfois, on est même obligé de refroidir en faisant circuler de l'eau dans le double fond : la température ne doit pas dépasser 100°. Si elle tend à trop

s'abaisser, on remplace l'eau par de la vapeur et on maintient à 100° pendant huit heures environ. En travaillant ainsi, on ne produit pas d'acide disulfonique. Par une pression d'air, on chasse la masse dans une cuve en bois contenant 1 000 litres d'eau. L'acide naphtionique, insoluble dans l'eau acide, se dépose au fond. Pour le transformer en sel de sodium, on le dissout dans le carbonate de sodium. On arrive, en travaillant ainsi, à 95 p. 100 du rendement théorique.

L'*acide α-naphtylamine-sulfonique de Laurent*, 1.5 :

AzH^2

SO^3H

dont l'emploi est assez restreint, se prépare par action de l'acide sulfurique fumant à froid sur l'α-naphtylamine.

L'acide *α-naphtylamine-sulfonique de Schœllkopf*, 1.8 :

SO^3H AzH^2

s'obtient par la réduction de l'acide nitro-naphtalène-α-sulfonique.

Les *dérivés disulfoniques* ont été découverts et brevetés depuis 1884. Ce sont :

1° L'*acide α de Kalle*, 1 2.7 :

AzH^2

SO^3H SO^3H

obtenu en réduisant le disulfonitronaphtalène correspondant ;

2° L'*acide Σ disulfonique*, 1.3.8 :

SO^3H AzH^2

SO^3H

qui se prépare en nitrant, puis réduisant le dérivé disulfonique correspondant. En même temps on obtient :

3° L'*acide δ S de Schœllkopf* 1.4.8 ; on les sépare l'un de l'autre en faisant des cristallisations fractionnées des sels de sodium.

4° L'*acide II de Dahl*, 1.4.6 :

AzH^2

SO^3H

SO^3H

5° L'*acide III de Dahl*, 1.4.7 :

AzH^2

SO^3H

SO^3H

Dérivés sulfonés de la β naphtylamine. — Les dérivés monosulfonés de la β naphtylamine employés industriellement, sont au nombre de 4 :

1° L'*acide γ sulfonique*, ou *acide de Dahl D*, 2.5 :

AzH^2

SO^3H

qu'on prépare en chauffant à 85° la β naphtylamine avec l'acide sulfurique fumant ;

2° L'*acide de Brœnner* (Br.) 2.6 :

AzH^2 (position 2), SO^3H (position 6)

obtenu en traitant par l'ammoniaque le β naphtol sulfoné correspondant ;

3° L'*acide δ sulfonique* ou *F*, 2.7 :

SO^3H (position 7), AzH^2 (position 2)

qui se forme par action de l'acide sulfurique concentré sur la β naphtylamine à 150°, ou par action de l'ammoniaque sur le β naphtol sulfoné 2.7 ;

4° L'*acide β naphtylamine-α sulfonique*, 2.8 :

SO^3H (position 8), AzH^2 (position 2)

qui prend naissance en même temps que l'isomère 2.5 dans l'action de l'acide sulfurique fumant sur la β naphtylamine à 85°.

Les acides disulfoniques préparés en grand sont :

1° L'*acide α R*, 2. 3. 6 :

AzH^2 (position 2), SO^3H (position 3), SO^3H (position 6)

qui s'obtient à partir du β naphtol disulfoné correspondant.

2° L'*acide C de Cassella*, 2. 4. 8 :

SO^3H (position 8), AzH^2 (position 2), SO^3H (position 6)

qui se prépare par réduction du nitro-disulfonaphtalène, 2. 4. 8;

3° L'*acide* γ, 2. 6. 8 :

SO³H, AzH², SO³H (formule développée)

qui résulte de l'action de l'acide sulfurique concentré sur la β naphtylamine vers 110-140°.

A côté de ces dérivés mono-aminés, nous décrirons quelques *dérivés diaminés*, présentant deux groupements AzH^2, qui sont employés dans l'industrie des matières colorantes.

Phénylène-diamines. — Il peut existerer trois dérivés diaminés du benzène, et tous trois sont connus :

AzH², AzH² — Ortho-phénylène-diamine.

AzH², AzH² — Méta-phénylèn diamine.

AzH², AzH² — Para-phénylène-diamine.

L'ortho-phénylène-diamine est fort peu importante; la méta-phénylène-diamine est employée pour la fabrication des bruns Bismarck ; la para-phénylène-diamine est préparée en petites quantités, surtout en vue d'une application spéciale : la teinture des cheveux en noir.

La *méta-phénylène-diamine* résulte de la réduction du méta-dinitro-benzène dont il a été question plus haut. La réduction s'effectue à la manière ordinaire, avec la tournure de fonte et l'acide chlorhydrique. On sature la

solution par le carbonate de soude et on filtre. On extrait ainsi une solution de chlorhydrate de méta-phénylène-diamine qu'on emploie telle quelle, c'est-à-dire qu'on procède à la diazotation sans amener la base à l'état cristallisé.

Pure, elle fond à 63° et bout à 287°.

La *para-phénylène-diamine* peut être aisément obtenue par réduction de la para-nitraniline (Voy. plus haut). Cette dernière se prépare aujourd'hui en grandes quantités à un état de pureté presque parfait et se réduit aisément, soit avec le fer et l'acide chlorhydrique, soit avec l'étain et l'acide chlorhydrique. La réduction opérée, on amène la base à l'état de sulfate peu soluble dans l'eau et qui se précipite.

Méta-crésylène-diamine. — Cette base, que représente la formule

CH³
AzH²
AzH²

s'emploie aussi dans la fabrication des bruns Bismarck. On la prépare en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la para-nitro-ortho-toluidine. A l'état de pureté, elle fond à 99° et bout à 280°.

Benzidine,

AzH² — — AzH²

Cette diamine, dérivée du diphényle, est le point de départ de la plupart des matières colorantes azoïques teignant directement le coton. Pour la préparer, on met à

profit la curieuse transposition moléculaire que subit l'*hydrazobenzène*

$$C^6H^5.AzH - C^6H^5AzH$$

lorsqu'on le soumet à l'ébullition en liqueur acide : il se transforme instantanément en benzidine :

$$\langle\quad\rangle AzH - HAz\langle\quad\rangle \rightarrow AzH^2\langle\quad\rangle - \langle\quad\rangle AzH^2$$

Hydrazobenzène. Benzidine.

Il faut donc d'abord obtenir l'hydrazobenzène, ce à quoi on arrive en réduisant, d'une façon ménagée, le nitrobenzène par chauffage avec la soude et la poudre de zinc, en présence d'une certaine quantité d'alcool :

$$2C^6H^5.AzO^2 + H^6 = C^6H^5.AzH - AzH.C^6H^5 + 2H^2O$$

On réalise plus économiquement cette préparation en employant comme agent de réduction le chlorure stanneux en présence de soude, à chaud. La transformation de l'hydrazobenzène s'effectue ensuite en faisant arriver la masse, encore chaude, dans un excès d'acide sulfurique à 20 p. 100. Le sulfate de benzidine qui se forme est peu soluble en liqueur acide, il se dépose. On le filtre, on le lave et on le diazote tel quel, ou bien on en libère la benzidine par la soude.

Tolidine,

$$H^2Az\langle\quad\rangle^{CH^3} - {}^{CH^3}\langle\quad\rangle AzH^2$$

Cet homologue de la benzidine se prépare d'une manière tout à fait analogue, en partant de l'ortho-nitrotoluène.

Dianisidine,

$$H^2Az\langle\quad\rangle^{OCH^3} - {}^{OCH^3}\langle\quad\rangle AzH^2$$

La dianisidine, ou benzidine diméthoxylée, fournit des colorants azoïques dont la nuance tire vers le bleu, tandis que ceux dérivés de la benzidine et de la tolidine sont rouges. Le mode d'obtention est toujours le même. On part de l'ortho-nitrophénol qu'on traite en autoclave par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi l'éther méthylique du nitro-phénol, l'*ortho-nitranisol* :

OH — AzO^2

Ortho-nitrophénol.

OCH^3 — AzO^2

Ortho-nitranisol.

Cet ortho-nitranisol est ensuite réduit, puis le dérivé obtenu chauffé en liqueur acide, ce qui fournit la dianisidine.

On emploie également la benzidine non plus méthoxylée, mais *éthoxylée*,

OC^2H^5 OC^2H^5

H^2Az — — AzH^2

Ethoxybenzidine.

Diamido-stilbène,

CH — AzH^2

||

CH — AzH^2

Ce composé, dont on dérive des matières colorantes azoïques intéressantes, se prépare en réduisant en liqueur alcaline le para-nitrotoluène. Il y a formation intermédiaire d'*azoxystilbène* :

$$\begin{array}{l} CH - C^6H^4 - Az \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad > O \\ CH - C^6H^4 - Az \end{array}$$

Il sera question plus loin de ces dérivés azoxiques, qui constituent eux-mêmes des matières colorantes. Cet azoxystilbène, par réduction ultérieure, se transforme en azoxystilbène :

$$\begin{array}{l} CH - C^6H^4 - AzH^2 \\ \| \\ CH - C^6H^2 - AzH^2 \end{array}$$

Ces diamines peuvent être sulfonées comme les monanimes. En particulier, le diamidostilbène disulfoné se prépare à partir du para-nitroluène sulfoné. C'est le plus souvent à cet état qu'on les emploie à la préparation des couleurs tétrazoïques tirant directement sur coton, comme nous le verrons bientôt.

PHÉNOLS

Dérivés phénoliques du naphtalène. — Ces composés, dont les deux premiers termes sont l'α naphtol et le β naphtol, sont aussi extrêmement employés dans la fabrication des couleurs azoïques.

Il existe deux *naphtols* ou *naphtalènes monohydroxylés :*

OH

OH

α-naphtol. β-naphtol.

Ces produits se préparent synthétiquement à partir du naphtalène. On met à profit la réaction découverte par Wurtz, Kékulé et Dusart, qui consiste à créer un groupement phénolique OH par fusion avec la potasse d'un dérivé sulfonique SO^3H. Il y a départ d'une molécule d'acide sulfureux :

$$R.SO^3H + 3KOH = R.OK + 2H^2O + SO^3K^2.$$

Dérivé sulfoné. Phénol potassé. Sulfite de potassium.

On commence donc par sulfoner le naphtalène. Le dérivé α sulfoné se forme surtout à basse température, ou lorsqu'on emploie un excès de naphtalène. Si la température s'élève, c'est l'isomère β qui prédomine.

L'acide naphtalène-α sulfonique se prépare en chauffant vers 40-50° :

100 kilogrammes de naphtalène ;
75 — d'acide sulfurique à 66° B.

On verse dans l'eau, qui dissout l'acide ; on filtre pour séparer le naphtalène inattaqué et on sature exactement l'acide sulfurique en excès au moyen d'un lait de chaux. On filtre, on n'a plus qu'une solution des acides sulfoniques du naphtalène. On sature alors par le carbonate de soude et on sépare les sels par cristallisation : le dérivé α, plus soluble que le dérivé β, reste dans les eaux-mères. On concentre ces eaux jusqu'à cristallisation et on fond le sel obtenu, desséché, avec de la soude caustique vers 300°, dans la proportion de 1 partie de sel et 3 parties de soude. La fusion s'opère dans des chaudières en fonte sphériques, munies d'un robuste agitateur en acier. La fusion achevée, on trouve deux couches : la couche supérieure renferme du naphtol sodé ; la couche inférieure est un mélange de soude, de sulfite et de sulfate de sodium. La couche supérieure est décantée et traitée par un courant d'acide carbonique. Le naphtol, insoluble dans le carbonate de sodium, se précipite. On le recueille par passage au filtre-presse, on le lave et on le rectifie dans le vide, dans des cornues en fer chauffées à feu nu.

Si l'on a spécialement en vue la préparation du β naphtol, on opère la sulfonation avec de l'acide sulfurique à 66° B. en employant des poids égaux et chauffant jusqu'à 200°. C'est surtout l'acide β sulfonique qui se forme dans ces

conditions, avec un peu de dérivés disulfoniques. On verse dans l'eau et on ajoute du sel marin jusqu'à saturation. Le sel de sodium, insoluble dans l'eau salée, se précipite : on le passe au filtre-presse, on le lave à l'eau salée, et on sèche les tourteaux en les chauffant sur des plaques de tôle. On procède ensuite à la fusion avec la soude, comme dans le cas du sel α.

On a essayé, dans ces derniers temps, de remplacer la fusion à l'air libre par un traitement avec des lessives concentrées employées en léger excès, en chauffant en autoclave à 270-290°.

L'α *naphtol* fond à 96° et bout à 278-280° sous la pression normale.

Le β *naphtol* fond à 122° et bout à 285-286°. Le naphtol α contient presque toujours de petites quantités de naphtol β.

DÉRIVÉS SULFONÉS. — Les dérivés sulfonés de l'α et du β naphtol sont très employés dans l'industrie des azoïques ; aussi devons-nous les décrire succinctement :

A l'α *naphtol* correspondent six *dérivés monosulfoniques*, dont deux sont fréquemment employés :

1° L'*acide α naphtol-sulfonique de Neville et Winther*, 1.4 :

OH

SO^3H

On le prépare soit en décomposant par ébullition avec l'eau le diazoïque de l'acide naphtionique, soit en chauffant ce même acide avec de la soude. Il fond à 170°.

2° L'*acide de Clève C*, 1.5 :

OH

SO^3H

qui s'obtient par décomposition du diazoïque de l'α naphtylamine sulfonée correspondante ou par fusion avec la soude du dérivé disulfonique 1.5 du naphtalène.

Les *dérivés disulfoniques* de l'α naphtol sont :

1° L'*acide pour jaune Martius*, 1. 2. 4 :

OH
SO^3H

SO^3H

obtenu par sulfonation directe de l'α naphtol ;

2° L'*acide* Σ, 1, 3, 8 :

SO^3H OH

SO^3H

obtenu par décomposition du diazoïque de l'α naphtylamine disulfonique 1, 3, 8.

Il se forme un anhydride ou *sultone*

SO^2-O

SO^3H

qu'on saponifie ;

3° L'*acide S*, δ *de Schœllkopf*, 1. 4. 8 :

SO^3H OH

SO^3H

obtenu en sulfonant à 100° l'acide α naphtol monosulfonique 1. 8 et saponifiant la sultone.

Les *dérivés monosulfonés du β naphtol* sont au nombre de 3 :

1° L'*acide de Dahl*, 2. 5 :

OH

SO^3H

préparé en décomposant le diazoïque de la β naphtylamine sulfonée correspondante ;

2° L'*acide S de Schæffer*, 2.6 :

OH

SO^3H

obtenu (en même temps que le suivant) par sulfonation du β naphtol à 100°, ou par fusion avec la soude du dérivé disulfonique 2.6 ;

3° L'*acide crocéique de Bayer*, 2.8 :

SO^3H

OH

qui se forme, avec le précédent, dans la sulfonation du β naphtol par l'acide sulfurique faiblement fumant, vers 60°.

Les *dérivés disulfoniques* sont :

1° L'*acide R de Meister Lucius et Bruning*, 2. 3. 6 :

OH

SO^3H SO^3H

2° L'*acide G. de Meister Lucius et Bruning*, 2. 6. 8. :

SO^3H
OH
SO^3H

3° L'*acide δ, de Casella*, 2. 3. 7 :

SO^3H OH
SO^3H

résultant de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le dérivé monosulfonique 2, 7, à 120°.

4° L'*acide G, de Cassella*, 2. 4. 8 :

SO^3H
OH
SO^3H

préparé en faisant bouillir avec de l'eau acidulée le dérivé diazoïque de la β-naphtylamine disulfonique 4.8.

Les deux plus intéressants de ces composés sont l'acide R et l'acide G. Pour les préparer, on sulfone le β naphtol par l'acide sulfurique à 66° B. On emploie, pour 100 kilogrammes de β naphtol, 300 kilogrammes d'acide sulfurique. On opère dans une marmite en fonte à double fond. La température doit être maintenue au-dessous de 45° pendant la dissolution du naphtol. Ensuite on chauffe pendant dix-huit heures à 75° et enfin pendant six heures à 100°. La chauffe terminée, on fait couler la masse en mince filet dans un bac en tôle contenant une solution bouillante de 68 kilogrammes de carbonate de sodium dans 1 000 litres d'eau renfermant en suspension 250 kilogrammes de carbonate de chaux. Il se précipite

du sulfate de chaux : on passe au filtre-presse, ce qui fournit un mélange des sels sodiques des naphtols sulfonés. On élimine la petite quantité de sulfate de chaux dissous avec 1 à 1 kilogramme, 5 de carbonate de soude, on filtre de nouveau, on amène la solution à marquer bouillante 25° B, et on abandonne à la cristallisation. Il se dépose d'abord un mélange de sel de Schæffer (2. 6) et de sel R, tandis que les eaux-mères renferment un mélange de sel G et de sel R.

Aux cristaux de premier jet on fait subir une première cristallisation dans l'eau bouillante jusqu'à 25° B. Le sel de Schæffer cristallise. Ce qui reste dans la solution est précipité par addition de chlorure de diazobenzène. La matière colorante formée est précipitée par le sel marin, et la liqueur filtrée contenant le sel R est employée telle quelle.

La portion liquide, qui contient à la fois le sel R et le sel G, est traitée par le chlorure de diazoxylène : c'est le sel R qui se combine le premier, en donnant le Ponceau de xylidine 2R. Le sel G peut ensuite être extrait des eaux-mères.

C'est le sel R qui est le plus employé. Il fournit des ponceaux plus rouges, tandis que ceux du sel G sont plus jaunes.

DIPHÉNOLS

Résorcine. — Ce diphénol, qui possède les deux oxhydryles phénoliques en position méta :

OH

OH

se prépare par fusion du dérivé disulfoné du benzène avec la potasse ou la soude.

La préparation du dérivé disulfoné s'effectue en mélangeant 24 kilogrammes de benzène pur avec 90 kilogrammes d'acide sulfurique fumant. On chauffe ensuite jusqu'à 275°. Après cela, on dissout dans 2 000 litres d'eau, on sature par un lait de chaux, puis on décompose par le carbonate de soude. Le disulfonate de sodium parfaitement desséché est ensuite fondu à 250° avec le double de son poids de soude. L'opération dure environ neuf heures pour 250 kilogrammes de sel. On traite ensuite par l'eau, on acidule par l'acide sulfurique, on extrait le phénol par l'alcool amylique, et finalement on distille le dissolvant. On obtient de la sorte de la résorcine à environ 94 p. 100. Elle peut être employée telle quelle à la fabrication des phtaléines.

Dinaphtols. — Les dinaphtols ou dioxynaphtalènes ont acquis une grande importance pour la préparation de colorants azoïques teignant les mordants métalliques, non pas à l'état de dioxynaphtalènes mêmes, qui ne donnent que des nuances brunes, mais à l'état de dérivés sulfonés.

Comme *dérivés monosulfonés*, nous citerons l'*acide S* (Bayer), 1. 8. 4 :

OH OH

SO^3H

Comme *dérivé disulfoné*, l'*acide chromotropique de Meister Lucius et Bruning*, 1. 8. 3. 6 :

OH OH

SO^3H SO^3H

Ces dinaphtols ayant leurs oxhydryles en position 1. 8 (*péri*) jouissent de propriétés spéciales. Ils fournissent des anhydrides :

O—O

Ils servent à la préparation de couleurs pour mordants qu'on emploie en bain acide et dont la nuance se modifie par l'ébullition avec le mordant, d'où le nom de *chromotropes* donné à ces couleurs.

Les dérivés sulfoconjugués qui renferment, en cette position péri, un groupe SO^3H et un groupe OH donnent des anhydrides analogues qui jouissent de propriétés spéciales, les *sultones :*

SO^3H OH — SO—O

Dérivé sulfoné. — Sultone.

L'*acide monosulfoné S* se prépare à partir du sulfo-α-naphtol 1.8, qu'on soumet à la sulfonation, ce qui donne edisulfo-α-naphtol 1.4.8, qui est enfin fondu avec la soude.

Pour préparer l'*acide chromotropique*, on fond avec la soude le trisulfo-α-naphtol, préparé lui-même par décomposition du diazoïque de l'amine du naphtalène trisulfoné.

Amido-naphtols sulfonés. — Ces corps sont également intéressants.

L'*amido-naphtol G* ou de γ *Meister Lucius et Bruning*, 1. 7. 3 :

OH

AzH^2

SO^3H

le prépare, soit par chauffage avec l'ammoniaque du dioxynaphtalène monosulfoné correspondant, soit par fusion avec la soude de la naphtylamine disulfonée.

L'*amido-naphtol S, de la Badische Anilin et Soda-fabrik*, 1. 5. 8 :

AzH^2 OH

SO^3H

obtenu par fusion avec la soude, vers 270°, de l'α-naphtylamine disulfonique 1, 4, 8.

L'*amido-naphtol, acide H, de Bayer et Cie*, 1. 8. 3. 6 :

AzH^2 OH

SO^3H SO^3H

obtenu par fusion avec la soude de l'α naphtylamine trisulfonique 1. 3. 6. 8.

D'autres produits intermédiaires sont encore employés à la fabrication des matières colorantes ; mais comme leur usage est moins général, nous nous réservons de dire un mot de leur préparation au moment où nous indiquerons leur utilisation

Section II. — MATIÈRES DÉRIVÉES.

Nous allons maintenant étudier les matières colorantes dérivées des produits initiaux et des produits intermédiaires dont l'extraction et la préparation viennent d'être décrites dans leurs grandes lignes.

Nous suivrons dans notre exposé la classification préconisée par M. Schultz, auteur de Tableaux très clairs et très complets des matières colorantes artificielles (1), classification également employée par MM. de Bechi et Roux (2), et par MM. Seyewetz et Sisley dans leur magistral ouvrage (3). Voici cette classification, qui range les couleurs en familles naturelles d'après leurs fonctions chimiques :

1re famille. Matières colorantes nitrées.
2e — — azoxiques.
3e — — azoïques.
4e — — hydrazoniques.
5e — — nitrosées ou dérivées de la quinone-oxime.
6e — Oxyquinones (dérivés de l'anthracène).
7e — Matières colorantes dérivées du diphénylméthane et du triphénylméthane.
8e — Matières colorantes dérivées de la quinone-imide.
9e — Indigotine.
10e — Oxycétones et xanthones.
11e — Matières colorantes dérivées de la quinoléine et de l'acridine.
12e — Matières colorantes thiazoliques et thiobenzényliques.
13e — Matières colorantes de constitution inconnue.

(1) Shultz et Julius, *Tabellarieche übersicht der Rünstlichen organischen Farbstoffe.*
(2) De Bechi et Roux, article du *Deuxième Supplément au Dictionnaire de Wurtz.*
(3) Seyewetz et Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles.*

PREMIÈRE FAMILLE. — COLORANTS NITRÉS

Chromophore : — AzO^2.

Tous les dérivés nitrés des amines et des phénols possèdent des propriétés tinctoriales. A cette famille appartient le plus ancien colorant artificiel connu, l'acide picrique.

Les dérivés nitrés teignent les fibres animales sur bain acide, en nuances allant du jaune verdâtre à l'orangé. Leur puissance tinctoriale étant en raison directe du caractère acide, on conçoit que les phénols intrés seront de meilleurs colorants que les amines nitrées, les premiers ayant un caractère plus acide, par suite de la réunion des groupes AzO^2 et OH dans la molécule. L'introduction de plusieurs groupes nitrés dans une amine ayant des propriétés basiques faibles, la diphénylamine par exemple, a pour résultat la formation d'une matière à caractère nettement acide (*aurantia* ou hexanitro-diphénylamine).

Les teintures fournies par les colorants nitrés sont assez solides à la lumière, très peu solides au lavage et aux alcalis. Ils présentent de plus l'inconvénient de se sublimer sous l'action de la chaleur (broussage), ce qui rend impossible leur emploi en impression.

Ils possèdent des propriétés explosives énergiques ainsi qu'une grande toxicité. Cette toxicité est annihilée par la sulfonation.

Il est facile de reconnaître ces colorants au moyen des réactions générales des composés nitrés :

Ils fusent ou déflagrent lorsqu'on les projette sur une lame métallique chauffée à haute température.

Ils dégagent des vapeurs nitreuses par chauffage en présence d'acide sulfurique et de tournure de cuivre.

Enfin ils se transforment par réduction en corps amidés correspondants.

ACIDE PICRIQUE

OH
AzO^2 AzO^2
AzO^2

Trinitro-phénol

Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, **43**, 208 (1843).
R. Schmitt et Glutz, *D. chem. G.*, **2**, 52 (1869).

Il s'obtient par nitration, soit directement du phénol, soit du dérivé sulfo-conjugué de celui-ci. Par exemple 125 kilogramme de phénol sont mélangés avec un poids égal d'acide sulfurique à 66° B. Il se forme, à une douce chaleur, l'*acide para-sulfophénique*, qui est ensuite nitré par introduction lente dans 130 kilogrammes d'acide nitrique ordinaire (à 36° B.). Il faut faire couler le dérivé sulfoné assez lentement pour que la réaction ne devienne pas tumultueuse.

L'acide picrique cristallise; on le purifie en le dissolvant à l'ébullition dans de l'eau contenant 0,5 p. 100 d'acide sulfurique. Par refroidissement, il se dépose en beaux prismes jaunes.

L'acide picrique, bien que sa stabilité laisse beaucoup à désirer, continue à être employé pour teindre la soie en jaune verdâtre et pour aviver certaines couleurs.

JAUNE VICTORIA

(Jaune anglais, orangé Victoria, substitut de safran, orangé d'aniline.)

C'est un mélange de sels de potassium de *dinitro-ortho-* et *para-crésols* avec du *trinitro-métacrésol.*

Il constitue une poudre jaune rougeâtre et est employé pour la teinture de la laine sur bain acide en jaune orangé. Il est toxique.

JAUNE DE MARTIUS

(Jaune d'or, jaune de naphtaline, jaune de naphtol, jaune de naphtylamine, jaune de Manchester.)

OH
AzO^2
AzO^2

Dinitro-α-naphtol.
[Martius, *Zeitschr. f. Chem.*, **4**, 80, 1868.]

Employé à l'état de sels de sodium, d'ammonium ou de calcium. Ce sont des cristaux d'un jaune d'or, qui teignent la laine et la soie sur bain acide en jaune d'or.

Son emploi est actuellement des plus restreints, le jaune de naphtol S le remplaçant avec avantage.

JAUNE NAPHTOL S

(Jaune NS, citronine A.)

OH
SO^3H AzO^2
AzO^2

Acide dinitro-α-naphtol-β-sulfonique
[Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 10785, 1879].

Ce composé s'obtient par action de l'acide nitrique sur l'α naphtol trisulfoné.

C'est une poudre jaune orangé, soluble dans l'eau. A l'état de sel de soude ou de potasse, il porte le nom de *Citronine A*. Il est très employé pour la teinture de la laine; les nuances sont assez résistantes à la lumière et au lavage; au vaporisage, ce colorant ne se sublime pas.

JAUNE BRILLANT RS

Il ne diffère du précédent que par la position du groupe sulfonique :

SO^3H OH ; AzO^2 ; AzO^2

Acide dinitro-α-naphtol-α-sulfonique
[Schœllkopf, D. R. P. 40571, 1885].

AURANTIA

(Orangé d'aniline, jaune empereur.)

$$AzH\langle\begin{matrix}C^6H^2(AzO^2)^3\\C^6H^2(AzO^2)^3\end{matrix}$$

Hexanitro-diphénylamine
[Kopp et Gnehm, *D. chem, G.*, **7**, 1399].

Ce composé s'obtient par action de l'acide nitrique fumant sur la diphénylamine. C'est une poudre cristalline d'un brun-rouge, soluble dans l'eau. Elle s'employait sous la forme de sel ammoniacal et donnait de belles nuances orangées. Malheureusement, on a dû renoncer à son emploi à cause des éruptions eczémateuses qu'elle produisait sur les mains des ouvriers.

DEUXIÈME FAMILLE. — COLORANTS AZOXIQUES.

Groupe chromophore : — Az — Az —
$\diagdown$ O $\diagup$

Ces colorants, qui sont au nombre de quatre seulement sont des dérivés du *stilbène* ou *diphényléthylène symétrique.*

CH^2
||
CH^2
Ethylène.

$CH.C^6H^5$
||
$CH.C^6H^5$
Stilbène.

$CH.C^6H^4.Az$
|| | $>O$
$CH.C^6H^4.Az$
Azoxystilbène.

On les obtient par réduction du paranitrotoluène sulfoné, soit simplement en présence de soude, soit en présence de soude et de divers corps phénoliques.

Nous avons mentionné déjà plus haut cette réaction, à propos de la préparation du diamido-stilbène.

Leur propriété caractéristique est de tirer directement sur coton.

JAUNE SOLEIL

(Maïs, curcumine S, jaune d'or.)

SO^3Na
CH— (noyau) >Az
|| $>O$
CH— (noyau) >Az
SO^3Na

Azoxystilbène-disulfonate de sodium.
[J.-R. Geigy et Cie, 1883].

On l'obtient en chauffant avec une lessive de soude le paranitrotoluène sulfoné. C'est une poudre jaune brun

qui teint la laine et la soie en jaune : elle teint directement le coton sur bain de sel marin. Les nuances ainsi obtenues sont solides au lavage et à lumière.

COULEURS MIKADO

Elles sont au nombre de trois :

1° L'*Orangé mikado*, produit par la chauffe du paranitrotoluène sulfoné avec une lessive de soude et divers phénols : tanin, acide gallique, résorcine.

2° Le *Brun mikado R*, obtenu avec le paranitrotoluène sulfoné, la soude et le β-naphtol.

3° Le *Brun mikado M*, obtenu avec le paranitrotoluène sulfoné, la soude et l'oxydiphénylamine.

Ces trois matières colorantes, découvertes en 1888 par la maison Leonhardt et Cie, sont des poudres brunes ou orangées. Leur constitution n'est pas connue avec certitude. Elles teignent directement le coton, sur bain de sel marin ou sur bain alcalin, en orangé ou en brun. Les teintures fournies par l'Orangé mikado résistent bien au chlore. Les autres n'y résistent pas. Toutes sont solides au lavage et à la lumière.

TROISIÈME FAMILLE. — COLORANTS AZOÏQUES.

Groupe chromophore : — Az = Az —

L'industrie des matières colorantes azoïques découle des travaux classiques de P. Griess sur les composés diazoïques. Elle s'est développée à un tel point qu'elle est

aujourd'hui la plus importante des branches de l'industrie des matières colorantes artificielles. Il existe actuellement plus de 200 colorants azoïques employés, composant une gamme extrêmement riche allant du jaune au rouge, au vert et au noir.

Propriétés générales. Nomenclature. — On désigne sous le nom de *composés diazoïques* des corps où existe le groupement bivalent — Az = Az —. Ce groupement d'atomes n'existe pas à l'état libre ; les valences disponibles des atomes d'azote sont saturées par des radicaux monovalents : Cl, Br, OH, AzO^3, SO^4H, CH^3, C^6H^5, $C^{10}H^7$, etc.

On réserve le nom de *composés diazoïques* aux corps dans lesquels un seul atome d'azote est fixé à un résidu de carbure, l'autre étant relié à un radical monovalent quelconque. Par exemple, on nomme :

Le corps $C^6H^5.Az = AzCl$............ *Chlorure de diazobenzène ;*
Le corps $C^6H^5.Az = Az.AzHC^6H^5$..... *Diazoamidobenzène.*

Ce sont des composés *diazoïques.*

Sous le nom de *composés azoïques*, on désigne les corps où les deux atomes d'azote sont reliés directement à des résidus de carbure. Ainsi les corps

$C^6H^5.Az = Az.C^6H^5$............ *Azobenzène*
$C^6H^5.Az = Az.C^6H^4.AzH^2$...... *Amidoazobenzène.*

sont des composés *azoïques.*

D'une manière générale, les composés diazoïques prennent naissance par action de l'acide azoteux sur les amines :

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5.AzH^2,HCl} + AzO^2H = H^2O + \underset{\text{Chlorure de diazobenzène.}}{C^6H^5.Az = AzCl}$$

L'acide azoteux se prépare au sein même de la masse, par action d'un acide minéral, chlorhydrique ou sulfurique sur le nitrite de soude.

On peut également produire ces composés en faisant agir sur l'amine, soit les vapeurs nitreuses, soit un éther nitreux, tel que le nitrite d'amyle.

Il existe d'autres modes de préparation ; mais ils ne présentent qu'un intérêt théorique, et nous ne nous y arrêterons pas.

L'opération qui consiste à transformer une amine en composé diazoïque porte le nom de *diazotation*. Généralement, on se contente de préparer un sel du diazoïque à l'état de solution aqueuse. Pour cela, on dissout l'amine dans une quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu telle qu'elle soit suffisante et pour saturer le groupement AzH^2 et pour produire la décomposition du nitrite de soude d'après l'équation :

$$AzO^2Na + HCl = AzO^2H + NaCl.$$

Cette solution est refroidie vers 0°, et on y fait couler, en agitant constamment, la solution de nitrite de soude dans son poids d'eau, également refroidie. Pendant toute la durée de l'opération, on ajoute de la glace dans le liquide, de façon qu'à aucun moment sa température ne dépasse + 5°.

Il faut laisser pendant quelque temps les matières en contact. On ajoute lentement la solution de nitrite, et on prélève des tâtes avec lesquelles on touche du papier imprégné d'un mélange d'empois d'amidon et d'iodure de potassium. Le papier ne doit pas bleuir, ce qui indiquerait la présence d'acide nitreux libre et serait un indice que la diazotation s'effectue mal.

Il vaut mieux employer un petit excès d'acide, 1/8 ou 1/10 environ. Il faut aussi tenir compte, dans la pesée du nitrite, du titre réel de celui-ci (voyez plus bas).

Il est à remarquer que les amines qui possèdent des groupements substitués, SO^3H, CO^2H, par exemple, donnent des composés diazoïques plus stables que ceux des amines elles-mêmes. Il y a alors moins de précautions à observer pour obtenir une bonne diazotation.

Les conditions de l'opération varient d'ailleurs avec les amines. Ainsi, pour l'α naphtylamine, il n'est pas nécessaire d'amener l'amine en solution ; mais on peut agir sur le produit solide simplement délayé dans l'acide sulfurique concentré et refroidi à 0°. On obtient par ce procédé le sulfate de diazo-α-naphtalène à l'état cristallisé.

Les composés diazoïques à l'état cristallisé et sec sont des corps éminemment explosifs. Par exemple, le nitrate de diazobenzène sec, projeté sur une lame chauffée, déflagre avec une extrême violence.

La *diazotation des diamines* s'effectue différemment, selon la constitution de celles-ci.

Quand les deux groupements AzH^2 se trouvent substitués dans un même noyau benzénique, la diazotation ne s'effectue pas régulièrement.

Si les deux groupements AzH^2 sont dans deux noyaux différents, par exemple dans la benzidine

$$H^2Az\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle AzH^2$$

elle s'effectue normalement et fournit des composés disazoïques.

Nous ne nous arrêterons pas à l'ensemble des réactions très intéressantes des composés diazoïques, et nous nous

occuperons de leur propriété la plus marquante, qui est de réagir sur les amines et sur les phénols en donnant les matières colorantes azoïques. Ceci nous amène à diviser naturellement les matières colorantes azoïques. en deux groupes :

1° Colorants amidoazoïques, obtenus par combinaison ou *copulation* d'un diazoïque avec une amine :

$$C^6H^5.Az = AzCl + C^6H^5.AzH^2 = C^6H^5.Az = Az.C^6H^4.AzH^2 + HCl.$$

Chlorure de diazobenzène. Aniline. Amido-azobenzène.

2° Colorants oxyazoïques, obtenus par copulation des sels de diazoïques avec les phénols :

$$C^6H^5.Az = AzCl + C^6H^5.OH = C^6H^5.Az = Az.C^6H^4OH + HCl.$$

Chlorure de diazobenzène. Phénol. Oxyazobenzène.

Nous allons les passer successivement en revue après avoir dit quelques mots de la fabrication du nitrite de soude qui est une des matières premières les plus importantes pour cette industrie.

Fabrication du nitrite de soude. — Elle s'effectue en réduisant le nitrate de soude du Chili par le plomb métallique. Il se forme ainsi du nitrite de soude et de l'oxyde de plomb :

$$AzO^3Na + Pb = PbO + AzO^2Na.$$

Par une réaction accessoire, il se forme de la soude caustique qui attaque le plomb en formant du plombate de soude, soluble dans l'eau comme le nitrite.

La réduction s'effectue dans des marmites hémisphériques en fonte, chauffées à feu nu, munies d'agitateurs mécaniques de forme spéciale. Pour 125 kilogrammes de nitrate de soude, on emploie 350 kilogrammes de plomb,

ce qui représente un excès de 15 p. 100 de plomb sur la quantité indiquée par l'équation. Le nitrate fondu est maintenu à une température modérée, et on y introduit peu à peu le plomb. L'opération demande de dix à douze heures.

La masse obtenue est épuisée à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Il reste un résidu de litharge qu'on broie convenablement et auquel on fait subir un dernier lavage.

Les liqueurs aqueuses renferment un mélange de nitrite et de plombate de soude. Il est de toute nécessité d'éliminer ce dernier produit, car, ainsi que nous le verrons, les colorants azoïques donnent avec l'oxyde de plomb des laques plombiques insolubles, ce qui serait une cause de perte. Pour précipiter le plomb, on dirige dans la liqueur un courant d'acide carbonique, qui décompose le plombite de soude à l'état de carbonate de soude et de carbonate de plomb. Ce dernier est insoluble et peut être séparé par filtration.

Le carbonate de soude ainsi formé dans la liqueur s'opposerait à la cristallisation du nitrite. On le décompose avec précaution au moyen d'acide nitrique étendu, qui le transforme en nitrate. Enfin, on concentre les eaux jusqu'à cristallisation. Les cristaux obtenus sont séchés sur des plaques de fonte chauffées à une douce chaleur, puis embarillés et livrés à l'industrie.

La litharge obtenue comme produit accessoire est traitée en vue de la récupération du plomb, ou bien grillée et transformée en minium.

Titrage du nitrite. — Pour utiliser convenablement le nitrite de soude, il est absolument nécessaire de connaître sa teneur en acide azoteux. Pour y arriver, on

emploie la méthode de M. Lunge, qui consiste à oxyder l'acide nitreux par le permanganate de potassium. Le nitrite est versé peu à peu dans une solution acide de permanganate, chauffée vers 40-50°. En opérant ainsi, on n'a pas à craindre de perdre de l'acide nitreux par volatilisation. On emploie une solution demi-normale de permanganate.

COLORANTS AMIDOAZOÏQUES

Nous avons écrit plus haut l'équation de leur formation. En réalité, elle n'est pas aussi simple ; il y a, en effet, formation d'un *composé diazoamidé* intermédiaire :

$$C^6H^5.Az = Az - AzH - C^6H^5$$
Diazoamidobenzène

qui, par transposition moléculaire, se transforme en composé amidoazoïque :

$$C^6H^5.Az = Az.C^6H^4 - AzH^2.$$
Amidoazobenzène.

L'amine ne doit pas être en excès ; on opère, suivant les cas, en solution aqueuse ou en solution alcoolique Les nuances des couleurs amidoazoïques varient suivant la nature du sel diazoïque et suivant l'amine copulée ; elles dépendent également de la nature et de la position des groupements accessoires (SO^3H, CO^2H).

Leur propriété la plus marquante est de pouvoir subir une nouvelle diazotation, par suite de la présence du groupement AzH^2 qu'elles possèdent. Nous verrons que cette propriété est souvent employée pour la préparation de colorants très intéressants, les *colorants polyazoïques*.

Cette nouvelle diazotation peut d'ailleurs s'effectuer sur la fibre même, après la teinture.

Les couleurs amidoazoïques qui ne renferment pas d'autre groupe que le groupe AzH^2 sont nettement basiques. Elles teignent directement la laine et la soie sur bain acide, le coton mordancé en tanin et émétique.

Les couleurs amidoazoïques sulfonées ont un caractère acide. Elles teignent la laine et la soie en bain acide et sont en général plus solides à la lumière que les couleurs non sulfonées. Elles ne tirent pas sur coton.

Enfin on a préparé des colorants amidoazoïques possédant un *groupement carboxylique*, CO^2H. Celui-ci leur communique des propriétés acides et les rend aptes à teindre les mordants métalliques. C'est le cas du *Jaune solide au savon*, obtenu en diazotant l'acide méta-amido-benzoïque

AzH^2

CO^2H

et le copulant à la diphénylamine. Il est employé en impression, associé aux mordants du chrome.

Le premier en date de ces colorants est le *Jaune d'aniline* ou *Jaune à l'alcool*,

$Az = Az$

AzH^2,HCl

Chlorhydrate d'amidoazobenzène

résultant de la copulation du chlorure de diazobenzène sur l'aniline. A cause de son insolubilité dans l'eau, il n'est

pas employé comme colorant proprement dit, mais est transformé en un dérivé sulfoné, le Jaune acide.

JAUNE ACIDE G.

(Jaune solide G, jaune extra, jaune nouveau.)

Az = Az

SO^3Na SO^3Na AzH^2

Amidoazobenzène-disulfonate de sodium.
[Grœssler, D. R. P. 4186, 1878.)

La préparation de l'amidoazobenzène s'effectue dans des cuves en fonte émaillée munies d'agitateurs en bois. On y introduit :

Aniline....................	80 kilogrammes.
Acide chlorhydrique........	28 —

Les cuves sont plongées dans des bacs où on place de la glace. On attend que la température descende à 4° environ. Alors on ajoute dans la solution 10 kilogrammes de glace, et, en une seule fois, 25 kilogrammes d'une dissolution à 33 p. 100 de nitrite de soude. La température s'élève rapidement jusqu'à 42°. On l'y maintient pendant une heure, et on abandonne le mélange à lui-même pendant une nuit.

Il s'est formé d'abord le diazoamidobenzène, qui, par l'élévation de température, s'est transformé en amidoazobenzène. Il s'agit alors de séparer le colorant de l'excès d'aniline. On sature l'excès d'acide chlorhydrique contenu dans le mélange, et on entraîne l'aniline au moyen d'un courant de vapeur. L'amidoazobenzène, insoluble dans l'eau, est recueilli par passage au filtre-presse, lavé à l'eau pure et séché à l'étuve.

Quand on n'a en vue, et c'est le cas le plus fréquent, que la préparation du jaune acide, on amène l'amidoazobenzène à l'état de sulfate. Pour cela, on envoie le produit de la réaction dans des cuves plombées et on le fait bouillir avec 55 kilogrammes d'acide sulfurique et 500 litres d'eau. Le sulfate d'amidoazobenzène se précipite, tandis que le sulfate d'aniline reste en solution. On le passe à la presse, on le sèche et on le pulvérise. C'est la sulfonation de ce produit qui fournit le jaune acide.

La sulfonation s'effectue dans une marmite en fonte émaillée munie d'un agitateur. A 120 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 25 p. 100 d'anhydride, on ajoute peu à peu, en refroidissant, 30 kilogrammes de sulfate d'amidoazobenzène sec. On transforme ensuite le produit en sel de calcium, puis en sel de sodium.

C'est une poudre jaune, soluble dans l'eau en jaune. Il teint en jaune les fibres animales. Les nuances sont solides à la lumière, mais dégorgent au lavage et aux alcalis.

Le *Jaune solide R* ou *Jaune W* est constitué par le dérivé sulfonique de l'*amido-azotoluène*. On le prépare comme le précédent, en remplaçant l'aniline par la toluidine. Il a l'inconvénient d'être extrêmement sensible à l'action des acides : il vire au rouge brun.

CHRYSOÏDINE

$$C_6H_5-Az=Az-C_6H_3(AzH^2)(AzH^2.HCl)$$

Chlorhydrate de diamidoazobenzène.
[Witt et Caro, 1876.]

La chrysoïdine s'obtient par action du chlorure de

diazobenzène sur la méta-phénylène-diamine. Elle teint la laine et la soie en orangé. Sur coton mordancé au tanin et à l'émétique, elle donne de belles nuances orangées très nourries. Elle est peu solide au lavage et à la lumière.

La *Chrysoïdine S* est préparée par sulfonation.

Les Chrysoïdines obtenues en partant des homologues supérieurs du benzène ne sont pas entrées dans la pratique.

BRUN BISMARCK

(Brun de phénylène, vésuvine, brun de Manchester, brun cannelle, brun pour cuir, brun anglais.)

$AzH^2.HCl$

AzH^2–C_6H_4–$Az{=}Az$–C_6H_3–AzH^2

Chlorhydrate de triamidoazobenzène
Martius, 1864.
[Caro et Griess.]

Cette matière colorante s'obtient en faisant agir l'acide nitreux sur la méta-phénylène-diamine en solution aqueuse. Outre le chlorhydrate de triamidoazobenzène, elle renferme une certaine quantité de produits plus complexes, notamment des composés bisazoïques qui prennent naissance en même temps.

Les bruns Bismarck sont des colorants très employés pour la teinture du coton mordancé au tanin. Leur pouvoir colorant est considérable. On les emploie principalement pour la teinture des velours coton.

Ils servent également à produire, par une copulation avec des dérivés diazoïques sulfonés, des colorants polyazoïques qui teignent directement le coton (*Benzo-bruns B* et *J*, *Brun cachou*).

ORANGÉ 3 (Poirrier).

(Hélianthine, tropéoline, méthylorange.)

Az = Az
SO^3Na Az$<$$CH^3$ CH^3

Diméthylamidoazobenzène-parasulfone (*sel sodique ou ammoniacal*).

[Roussin.]

On l'obtient en copulant le diazo de l'acide para-sulfanilique avec la diméthylaniline en solution alcoolique. Décrivons, à ce propos, un exemple de diazotation de l'acide sulfanilique.

Le sulfanilate de soude est dissous dans l'eau : 20 kilogrammes de sel pour 150 litres de solution. Cette solution est placée dans une cuve en bois munie d'un agitateur, refroidie jusqu'à 0° par addition de glace, puis additionnée de 16 kilogrammes d'acide sulfurique à 60°B. L'acide sulfanilique se précipite à l'état de poudre cristalline. On introduit alors, en une fois, la quantité calculée de nitrite de sodium dissous dans son poids d'eau. L'acide sulfanilique se dissout d'abord, puis la liqueur se trouble de nouveau. Au bout d'une heure d'agitation, la réaction est terminée.

On extrait le composé diazoïque à l'état de pâte et on l'ajoute à la diméthylaniline dissoute dans l'alcool.

L'Orangé 3 est une poudre orangée, soluble dans l'eau. Il vire avec une facilité extrême aux acides et aux alcalis. Cette propriété le rend précieux comme indicateur, mais interdit son emploi en teinture.

ORANGÉ IV (Poirrier).

(Tropéoline 00, jaune de diphénylamine, hélioxanthine.)

Il s'obtient en copulant le diazo de l'acide para-sulfanilique avec la diphénylamine. Il donne de belles nuances jaunes, solides à la lumière et aux alcalis, très sensibles aux acides. Il est quelque peu employé en impression sur laine.

JAUNE INDIEN

(Citronine, azoflavine, hélyosine, jaune solide, jasmin.)

Ce produit, découvert en 1879 par Charvolin, s'obtient par action de l'acide nitrique sur l'Orangé IV. Sa composition n'est pas connue. Il constitue une poudre d'un jaune d'ocre, soluble en jaune dans l'eau chaude. Il teint la laine et la soie en jaune d'or. En bain acide, c'est un des produits les plus employés pour la teinture de la soie. Mais il se sublime au vaporisage et doit être rejeté de l'impression.

JAUNE MÉTANILE

[Hepp, 1882]. Tropéoline G.

Obtenu par copulation du diazo de l'acide méta-sulfanilique avec la diphénylamine.

Il est surtout employé pour colorer en jaune la pâte à papier. Il teint la laine et la soie en jaune pur. Il est très solide à la lumière.

Mentionnons encore :

Le *Jaune brillant S* et le *Jaune métanile S*, sulfoconjugués de l'Orangé IV et du Jaune métanile ;

Le *Jaune N* (Poirrier), obtenu avec la para-toluidine-

ortho-sulfonée diazotée et copulée avec la diphénylamine ;

La *Lutéoline*, provenant de la copulation du diazo de la méta-xylidine sulfonée sur la diphénylamine.

Ces colorants, comme les précédents, teignent la soie et la laine en nuances jaunes, le Jaune N en nuances plus verdâtres.

A côté de ces couleurs jaunes, nous trouvons des colorants rouges et rouges violacés, les *substituts d'orseille.* Ces composés ont tous comme matière première la paranitraniline diazotée.

SUBSTITUT D'ORSEILLE V

AzH^2

$Az = Az$

SO^3Na

AzO^2

Para-nitro-benzène-azoα-amidonaphtalène-sulfonate de sodium.
[Roussin et Poirrier, 1878.]

On l'obtient en diazotant la paranitraniline et en la copulant avec l'α-naphtionate de sodium. C'est une pâte brune, soluble et rouge dans l'eau. C'est un colorant pour laine qui donne des nuances assez solides au lavage, sensibles aux acides,

SUBSTITUT D'ORSEILLE G.

$Az = Az$

AzH^2

SO^3Na

$Az\,O^2$

α-paranitrobenzène-azo-β-amidonaphtalène-β-sulfonate de sodium.
[Brœnner et Cie; D. R. P. 22547, 1885.]

Obtenu en copulant le diazo de la para-nitraniline sur l'acide β-naphtylamine sulfonique de Brœnner. Poudre

rouge brun, soluble dans l'eau en rouge. Donne sur laine des nuances plus jaunes que le précédent.

SUBSTITUT D'ORSEILLE 3VN

$$Az = Az - C_{10}H_5(AzH^2)(SO^3Na) \quad / \quad C_6H_4(AzO^2)$$

Paranitrobenzène-azo-α-amido-naphtalène-sulfonate de sodium.
[Soc. des matières colorantes de Saint-Denis, 1888.]

Provient de la copulation du diazo de la para-nitraniline avec l'acide α-naphtylamine sulfonique L. Il donne sur laine des nuances plus bleutées que les précédents.

ROUGE APOLLON

Ce colorant, découvert par la maison Geigy en 1887, unit mieux que les précédents. Il provient de la copulation du diazo de la paranitraniline avec l'acide α-naphtylamine-disulfonique. On le trouve à l'état de sel de soude.

Enfin nous citerons un produit plus récent, le *Violet pour laine S*, de la Badische Anilin-und Sodafabrik (1894). Il est engendré par l'action du diazo de la dinitraniline (1-2-4) sur l'acide diéthylmétanilique de Rohner. Sa formule est plus compliquée que celle des précédents :

$$Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} Az = (C^2H^5)^2 \\ SO^3Na \end{cases} \quad / \quad C_6H_3(AzO^2)(AzO^2)$$

Il est employé pour la teinture de la laine en nuances

modes ; il donne sur bain acide un rouge rabattu qui unit assez bien et résiste suffisamment au savonnage et à la lumière.

COLORANTS OXYAZOÏQUES

Les colorants oxyazoïques prennent naissance par la copulation des sels de diazoïques avec les phénols. Nous avons écrit plus haut l'équation de la réaction.

Cette copulation a lieu toutes les fois que la position *ortho* ou *para* par rapport à l'oxhydryle phénolique est libre.

Un autre mode de formation des oxyazoïques est celui qui consiste à faire réagir les nitrosophénols sur les amines :

$$\underset{\text{Nitrosophénol.}}{C^6H^4\begin{cases} OH \\ AzO \end{cases}} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5.AzH^2} = C^6H^5.Az{=}Az.C^6H^4.OH$$

Si on fait agir sur les polyphénols un excès de sel diazoïque, principalement sur les polyphénols ayant leurs oxhydryles en *méta*, et à condition que les positions *ortho* ou *para* par rapport à ces hydroxyles soient libres, on obtient des *composés polyazoïques*. Ainsi dans le cas de la résorcine, on obtient un *corps bisazoïque* de la formule

$$\begin{matrix} C^6H^5.Az{=}Az & & OH \\ & \langle\text{C}_6\text{ ring}\rangle & \\ C^6H^5.Az{=}Az & & OH \end{matrix}$$

Les colorants oxyazoïques donnent en général d'excellents résultats sur laine et sur soie. Ils teignent ces fibres en bain acide ; les nuances sont solides à la lumière, en général.

Leur caractère est nettement *acide ;* aussi ne conviennent-ils pas pour le coton.

La teinture sur laine et sur soie s'effectue avec la couleur du sel alcalin et non pas avec celle du corps phénolique libre.

Plus le caractère acide est marqué et plus le colorant tire sur laine. Au contraire l'affinité pour la soie est moindre.

Les colorants oxyazoïques où l'on a introduit les groupements acides, CO^2H, SO^3H, acquièrent la propriété de monter sur les mordants métalliques.

L'introduction du groupement AzH^2, à l'exclusion de groupements acides, fournit des colorants qui se fixent sur le coton mordancé au tanin et à l'émétique.

Les colorants oxyazoïques donnent de bons résultats en impression. Ils sont facilement réductibles, ce qui permet de faire des enlevages blancs sur fond azoïque.

Un procédé de teinture dont la faveur s'accroît chaque jour est celui qui consiste à former le colorant sur la fibre même. Le procédé consiste essentiellement à foularder d'abord le tissu dans une solution alcaline du phénol, puis à le passer dans un bain de sel diazoïque de l'amine, exempt d'acide libre. On peut également procéder de la même façon pour l'impression.

Pour rendre l'opération plus facilement praticable, on a cherché à livrer au teinturier des produits lui évitant la fabrication délicate du diazoïque. On y est arrivé par l'emploi des *nitrosamines*, obtenues en traitant les diazoïques par les alcalis

C'est une semblable nitrosamine que la Badische Anilin-und Sodafabrik a fait breveter en 1893 (D. R. P. 234029).

Le diazoïque de la nitraniline, traité par la soude, se transforme en nitrosamine,

$$C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 \\ Az \begin{cases} H \\ AzO \end{cases} \end{cases}$$

Ce rouge de nitrosamine, à l'état de sel alcalin, se conserve bien et peut être transporté sous forme de pâte. Lorsqu'on le traite par les acides minéraux, il s'accomplit une transposition moléculaire qui le transforme en diazoparanitraniline :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 \\ Az \begin{cases} H \\ AzO \end{cases} \end{cases} \longrightarrow C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 \\ Az = Az.OH \end{cases}$$

Rouge de nitrosamine. Diazoparanitraniline.

laquelle peut être copulée avec le β-naphtol.

Nous reviendrons sur cette question avec quelque détail dans la troisième partie.

Les matières premières employées par l'industrie des oxyazoïques ont été décrites précédemment. La diazotation des amines s'opère exactement comme on l'a indiqué à propos de la préparation des amido-azoïques. La copulation s'effectue en versant la solution de sel diazoïque dans la solution alcaline du phénol. La matière colorante prend naissance instantanément.

On emploie le corps diazoïque en léger excès, car il est plus facile de l'éliminer. Un excès de phénol resterait uni à la matière colorante et pourrait donner des taches à la teinture. L'excès employé est d'ailleurs faible : 1 à 2 p. 100.

L'excès d'alcali employé est d'environ 3 p. 100 de la

quantité théorique. Un excès de nitrite de soude est sans inconvénient tant qu'on est en liqueur alcaline ; il n'en serait pas de même en solution acide.

Pour la fabrication de l'Orangé Poirrier, par exemple, dans un même atelier sont réunis :

La chaudière en fonte pour la fabrication du sulfanilate de soude ; une cuve en bois, à agitateur tournant rapidement, où s'opère la diazotation (2 000 litres) ; une cuve de capacité double (4 000 litres), en bois également, où s'opère la production de la matière colorante par réaction du diazoïque sur le naphtolate de soude ; un filtre-presse, des monte-jus à air comprimé, des cuves accessoires en bois et en fonte.

La *Tropéoline V*, oxyazobenzène-sulfonate de soude, obtenue par action de l'acide sulfanilique diazoté sur le phénate de soude donne un orangé très sensible aux alcalis. Elle n'est pas employée.

ORANGÉ I (Poirrier).

(Tropéoline 000 n° 1, orangé de naphtol n° 1.)

Az = Az

SO^3Na OH

α-naphtol-azobenzène-sulfonate de sodium.
[Roussin et Poirrier, 1876.]

Obtenu par action du diazo sulfanilique sur l'α-naphtol. Poudre rouge brun ; teint la laine et la soie sur bain acide en nuance rouge-orangé brune.

Il est peu employé.

ORANGÉ II (Poirrier).

(Tropéoline 000 n° 2, mandarine, chrysauréine.)

Az == Az
OH
SO^3Na

β-*naphtol-azobenzène-sulfonate de sodium.*
[Roussin et Poirrier, 1876.]

Obtenu par copulation du diazo de l'acide sulfanilique et du β-naphtol, c'est une poudre rouge orangé, soluble dans l'eau. Il donne sur laine et sur soie de belles nuances orangées et est très employé. Les nuances sont d'une bonne solidité à la lumière et aux acides. Les teintures sur laine résistent mieux au lavage que les teintures sur soie.

Nous donnerons quelques détails opératoires touchant la fabrication de cette importante matière. Ils s'appliqueront, d'ailleurs, à la préparation de tous les colorants oxyazoïques.

L'acide sulfanilique doit d'abord être amené à la forme la plus convenable pour la diazotation. A cet effet, on le dissout dans une lessive de soude renfermant 26 kilogrammes de soude caustique pour 400 litres d'eau. Cette lessive est placée dans une chaudière en fonte chauffée à la vapeur, et on y ajoute 100 kilogrammes d'acide sulfanilique par portions, de manière à tout dissoudre en une demi-heure environ. La liqueur doit rester alcaline. On fait barboter de la vapeur, qui entraîne les traces d'aniline que pouvait contenir l'acide sulfanilique. La solution ainsi obtenue est envoyée par pression de vapeur dans un filtre-presse. On la reçoit dans une cuve de 800 litres

environ, disposée sur une bascule. On détermine son poids et on procède au dosage de l'acide sulfanique, au moyen d'une solution titrée de nitrite de soude. Ensuite, on l'introduit dans la cuve à diazoter, en bois, d'une capacité de 2000 litres environ, munie d'un agitateur en bois à rotation rapide. On ajoute 64 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, qui précipite l'acide sulfanilique à l'état pulvérulent. On abandonne au refroidissement pendant une nuit.

Au matin, on procède à la diazotation. Par addition de glace, on amène la masse à la température de 4°. Dans une cuve spéciale, on dissout 41 kilogrammes de nitrite de soude à 96 p. 100 dans 250 litres d'eau. La température s'abaisse par le fait de la dissolution. Cette solution de nitrite est ajoutée à l'acide sulfanilique en un quart d'heure environ, en ajoutant de la glace suffisamment pour que la température n'atteigne pas 10°.

La solution alcaline de naphtol, préparée dans une chaudière spéciale, renferme 81^{kgr},500 de naphtol pour 400 litres d'eau et 30 kilogrammes de soude caustique. On la filtre au filtre-presse et on l'envoie dans la cuve a réaction. Celle-ci est également en bois, munie d'un agitateur en bois ; sa capacité est de 4 000 litres environ. La solution alcaline de naphtol s'y trouvant placée, on y fait couler, en quarante minutes environ, la solution de diazoïque. La température ne doit pas, ici, dépasser 12°. Quand tout est ajouté, la réaction doit encore être alcaline. On agite encore pendant une heure, ce qui facilite la précipitation de la matière colorante.

La masse cristalline résultant de la réaction est passée au filtre-presse. La matière colorante, extraite du filtre à l'état de tourteau, est séchée à l'étuve à 60-70°.

En moyenne, 100 kilogrammes d'acide sulfanilique fournissent 200 kilogrammes d'Orangé II.

Sous le nom de *Soudan I*, on désigne le produit correspondant non sulfoné. Il est, par conséquent, insoluble dans l'eau et sert pour colorer les laques et les vernis.

La *Narcéine* est un produit employé en impression, qui résulte de l'action du bisulfite de soude sur l'Orangé II. C'est une poudre orangée, très soluble dans l'eau. Au vaporisage, elle se dissocie et la matière colorante se trouve fixée sur la fibre.

CHRYSOÏNE

(Tropéoline O, jaune de résorcine, jaune d'or, orangé N.)

Az = Az
OH
SO_3Na OH

Métadioxybenzène-azo-sulfonate de sodium.
[Griess, *D. chem. G.*, **11**, 2195, 1878].

Résulte de la copulation du diazo sulfanilique avec la résorcine. C'est une poudre jaune brun, facilement soluble dans l'eau chaude. Teint la laine en jaune orangé; est employée pour obtenir des crèmes sur soie. Ces teintures sont assez solides à la lumière et aux acides.

Ensuite, vient une série de colorants qui renferment le groupe sulfoné, non plus dans le noyau benzénique, mais dans le noyau naphtalénique. Nous n'écrirons pas leurs formules qu'il est facile d'établir, connaissant les constituants.

ORANGÉ DE CROCÉINE

(Orangé 4GB, orangé brillant, orangé EVL.)
Benzène-azo-β-naphtolsulfonate de sodium. [Griess, *D. chem. G.*, **11**, 2197, 1878.]

Obtenu avec le chlorure de diazobenzène et le β-naphtol-monosulfonate de sodium Schæffer. C'est une poudre d'un rouge vif qui donne une solution orangée. Les nuances sur laine sont plus rouges que celles des précédents. On s'en sert pour nuancer les ponceaux et les écarlates. La solidité au foulon et au lavage est bonne ; moins bonne la résistance à la lumière.

ORANGÉ G.

(Orangé J, orangé 2G en cristaux.)

Action du chlorure de diazobenzene sur le β-naphtol-disulfonate de sodium (sel G). Les nuances résistent mal au savonnage.

PONCEAU 2G.

(Ponceau 2J, ponceau brillant GG.)
[Meister Lucius et Bruning, D. R. P. 2229, 1878.]

Isomère du précédent, obtenu avec le sel R.

Les nuances sur laine, en bain acide, sont plus rouges que celles que fournit l'orangé G. Il est très soluble, ce qui permet de l'employer en impression sur soie. Il est démonté par les alcalis et même par l'eau bouillante.

L'*Écarlate de cochenille*, qui date de la même époque, s'obtient avec l'α-naphtol-monosulfonate de sodium Schæffer. Il est peu solide et peu employé.

De la même date, également, sont :

L'*Écarlate T*, obtenu avec le chlorure de diazotoluène et le sel G.

Le *Ponceau RT*, obtenu avec le chlorure de diazotoluène et le sel R.

L'*Écarlate GT*, avec le chlorure de diazotoluène et le β-naphtolsulfonate de sodium Schæffer.

Ce sont des colorants pour laine qui donnent des nuances très belles, mais ne résistant pas au lavage.

Il en est de même de l'*Écarlate de cochenille 2 R*, obtenu en 1884 avec le chlorure de diazotoluène et l'α-naphtol-monosulfonate de sodium Schæffer. Il donne sur laine de belles nuances rouges.

Après avoir épuisé les combinaisons avec le diazobenzène et le diazotoluène, on s'est adressé aux diazoxylènes. On a ainsi préparé :

L'*Écarlate R*, avec le chlorure de diazoxylène et le β-naphtol-mono-sulfonate de sodium Schæffer ;

Le *Ponceau de xylidine* (Meister Lucius et Bruning, D. R. P. 3229, 1878), obtenu par diazotation de la xylidine brute et copulation avec le sel R.

Ces couleurs donnent sur laine de belles nuances, mais peu solides à la lumière. Les suivantes leur sont préférées.

PONCEAU DE HŒCHST.

(Ponceau G.)

CH^3
Az = Az SO^3Na
OH
CH^3 SO^3Na

Paraxylène-azo-β-naphtoldisulfonate de sodium. [Meister Lucius et Bruning, D. R. P., 3229, 1878.)

Il est obtenu à partir de la para-xylidine pure, qu'on diazote et qu'on copule avec le sel G.

Avec le sel R on a préparé l'*Écarlate G*.

Ces couleurs sont des poudres rouge brun, donnant avec l'eau une solution ponceau. Les nuances sont extrêmement belles, solides au foulonnage faible, mais peu solides à la lumière.

ÉCARLATE PALATIN

(Ponceau N2R.)

Az ═══ Az
CH^3 OH
SO^3Na SO^3Na
CH^3

α-*métaxylène-azo-β-naphtolsulfonate de sodium.* [Badische Anilin- und Sodafabrik. — Soc. mat. col. de Saint-Denis.]

Ce colorant est obtenu avec le diazo de la méta-xylidine et le sel R. C'est la plus pure des couleurs de xylidine. Il donne sur laine des nuances écarlates éclatantes. Il est un peu plus solide à la lumière et au lavage que les précédents.

On s'est ensuite adressé à la *cumidine*. On a ainsi obtenu un *Ponceau de cumidine* (Ponceau 3R, 2RB, Écarlate 2R), par copulation du diazo de la cumidine sur le sel R. La nuance sur laine est plus rouge que celle de l'Écarlate palatin.

Avec le chlorure d'éthyldiméthylamido-azobenzène et le sel R, on a préparé le *Ponceau 3 R Meister*, qui donne des nuances encore plus rouges que les précédentes. Sa solubilité le fait employer en impression sur soie.

En s'adressant non plus aux amines elles-mêmes, mais

aux amines possédant en plus un oxhydryle phénolique éthérifié, telles que l'*anisidine*

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}AzH^2\\OCH^3\end{array}\right.$$

on a obtenu des colorants donnant sur laine des nuances écarlates plus bleutées et dont la solidité est meilleures. De ce nombre sont les suivantes :

PONCEAU D'ANISIDINE

(Ponceau 3G, rouge d'anisol.)

Az=Az; CH^3O; OH; SO^3Na

Méthoxybenzène-azo-β-naphtolmonosulfonate de sodium. [Bad. An. und Sodafabrik, D. R. P., 12451, 1879.]

Obtenu avec l'ortho-anisidine diazotée et le β-naphtolmonosulfonate de sodium S.

Avec le même diazoïque et l'α-naphtol-monosulfonate de sodium, on a préparé, en 1885, l'*Azoéosine* (Farbenfabriken vorm. F. Bayer), colorant pour laine et soie qui donne des nuances écarlates un peu vineuses.

A la même catégorie appartiennent le *Ponceau 3 G*, dérivé de l'ortho-anisidine sulfonée, et la *Coccinine G*, dérivée de l'ortho-amidophénétol.

On s'est ensuite adressé aux diazoïques obtenus avec les dérivés amidés du naphtalène. On a ainsi préparé les colorants suivants :

BORDEAUX B

(Bordeaux G, cérasine, rouge B.)

Az=Az; OH; SO^3Na; SO^3Na

α-naphtalène-azo-β-naphtol-disulfonate de sodium. [Meister Lucius et Bruning ; D. R. P. 3228, 1878.]

Copulation du diazo de l'α-naphtylamine avec le sel R. C'est une poudre d'un rouge-brun, qui se dissout dans l'eau en rouge vineux. On l'emploie sur laine pour obtenir des nuances modes et grenat. Il unit difficilement. On l'a employé pour la coloration artificielle des vins.

La *Rubine de Buffalo* (The Schœllkopf C°, D.R.P. 40571, 1885) est l'isomère obtenu avec l'α-naphtoldisulfonate de sodium de Schœllkopf. Il donne des nuances analogues.

Le *Ponceau cristallisé*, de Meister Lucius et Bruning (1884), est également un isomère différant par la place des groupements sulfoniques. Il est préférable au rouge Bordeaux pour la teinture sur laine. Les nuances sont plus belles et l'unisson meilleur.

En employant au lieu de l'α-naphtylamine son dérivé sulfoné, l'acide naphtionique, on a obtenu un colorant très employé, la roccelline.

ROCCELLINE

(Rouge solide A, rouge I, orcelline n° 4, rubidine.)

Az═══Az
OH
SO^3Na

α-sulfo-α-naphtalène-azo-β-naphtolate de sodium. [Roussin, 1877. Caro, D. R. P. 5411, 1878.]

On diazote l'acide naphtionique et on le copule avec le β-naphtol, en solution alcaline.

La figure 24 donne une idée des dispositions générales d'un atelier installé pour la fabrication de la Roccelline.

A la partie la plus élevée (2e étage), se trouve une série de cuves en bois, munies d'agitateurs mécaniques, dans lesquelles s'effectue la diazotation de l'acide naphtionique. La solution de celui-ci est élevée par une pression d'air comprimé jusque dans les cuves. La dia-

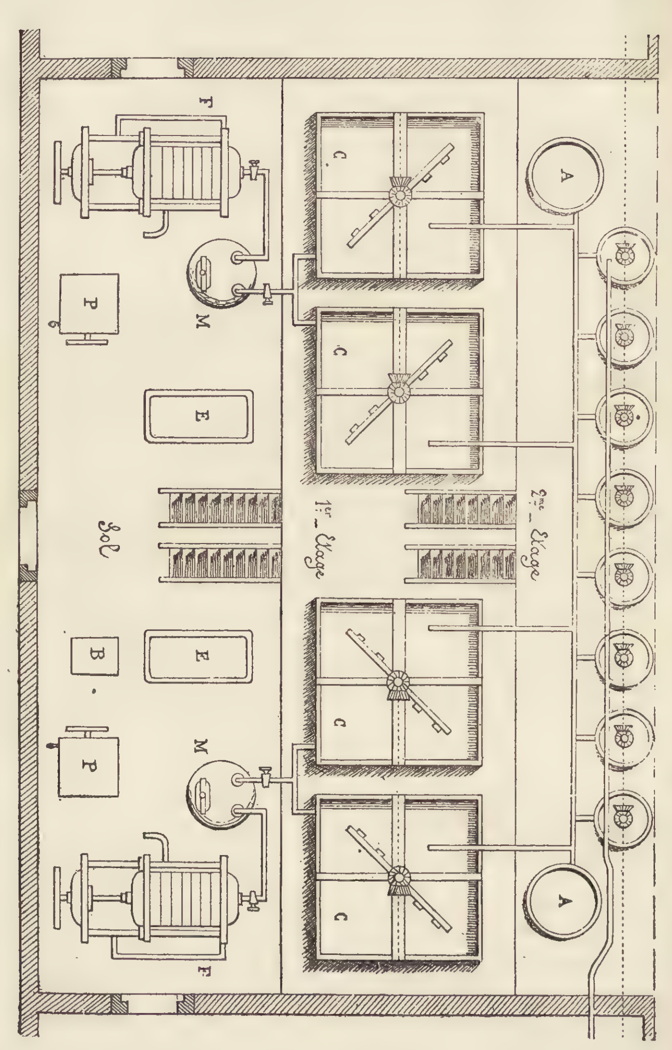


Fig. 24. — Plan d'un atelier pour la fabrication de la Roccelline.

zotation s'effectue en observant les précautions qui ont été indiquées plus haut à propos de la diazotation de l'acide sulfanilique.

A l'étage inférieur, se trouvent des cuves rectangulaires CCC en tôle garnie de plomb où on a chargé à l'avance la solution alcaline de β naphtol. On y fait couler la solution du diazoïque en agitant et en refroidissant. La réaction terminée, on achève de précipiter la matière colorante par addition d'eau salée saturée. On passe au filtre-presse, puis à la presse à vis P, et enfin on sèche sur la plaque E chauffée par une double enveloppe de vapeur.

Le produit est une poudre cristalline d'un brun rouge; il est peu soluble dans l'eau. La teinture sur soie en emploie de grandes quantités; elle s'effectue sur bain acide ou alcalin.

La teinture sur laine se fait mal : la fibre tire trop rapidement et la nuance est mal unie. Les nuances sur soie sont solides à la lumière.

En remplaçant le β-naphtol par le sel R, on obtient le *Rouge solide D*, très solide à la lumière, qui unit mieux que la Roccelline.

Dans la même catégorie rentrent :

Le *Rouge palatin*, obtenu avec l'α-naphtylamine diazotée et le β-naphtol disulfoné (Badische Anilin- und Sodafabrik, 1888). C'est un bon colorant pour laine, donnant des nuances rouge-orseille très solides à la lumière ;

L'*Azorubine S*, qui donne sur laine des nuances analogues à la fuchsine acide ;

La *Crocéine 3 BX* et le *Rouge solide E*, qui donnent des rouges écarlates assez solides à la lumière, sur laine et sur soie.

Le *Ponceau pour soie* de Durand et Huguenin, dérivé du diazo de la β-naphtylamine sulfonée et du β-naphtol, qui donne sur soie des ponceaux et des écarlates très brillants, assez solides à la lumière.

Enfin à une époque plus rapprochée de nous, on s'est adressé aux *dioxynaphtalènes*,

$$C^{10}H^{6}<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

avec lesquels on a préparé une série de matières colorantes d'un grand intérêt.

AZOFUCHSINE G

Az = Az SO³Na

SO³Na OH OH

Parasulfobenzène-azodioxynaphtalène-monosulfonate de sodium.
[Farbenfabriken Bayer, 1890.]

L'Azofuchsine G se prépare par action de diazo de l'acide sulfanilique sur le dioxynaphtalène monosulfoné.

C'est une poudre d'un rouge brun, soluble dans l'eau en rouge fuchsine. C'est actuellement le substitut d'orseille le plus employé : elle a supplanté en partie la fuchsine acide pour la teinture de la laine. Elle unit très bien en bain acide, et fournit des nuances très solides à la lumière et aux acides.

L'*Azofuchsine B*, obtenue avec l'ortho-toluidine diazotée, donne des nuances plus bleues, jouissant des mêmes propriétés tinctoriales.

La maison Cassella a créé en 1893 deux nouveaux azoïques, la *Phosphine nouvelle G* et l'*Orangé au*

tanin R, qui sont produits par la copulation avec la résorcine ou avec le β-naphtol du diazo d'une base spéciale obtenue par action de la méthylamine sur le chlorure de benzyle para-nitré, puis réduction du groupe AzO^2.

Ces colorants sont basiques et teignent le coton mordancé au tanin en nuances jaunes résistant aux acides. On les emploie pour la teinture du cuir.

AZOÏQUES TEIGNANT LES MORDANTS MÉTALLIQUES

Ces colorants doivent leurs propriétés spéciales à la présence du groupement carboxylique CO^2H. Ils sont surtout employés sur laine, avec mordant de chrome, pour obtenir des nuances résistant au foulon. On opère soit en mordançant au préalable la laine, soit en passant le tissu après teinture dans un bain de bichromate de potasse ou de fluorure de chrome, suivant les cas. Ils sont aussi employés en impression, combinés aux couleurs d'alizarine dont ils présentent les propriétés tinctoriales. Aussi leur donne-t-on souvent, par extension, les noms de couleurs d'*alizarine* ou d'*anthracène*.

Nous citerons les principaux de ces colorants :

JAUNE D'ALIZARINE JJ, GGW

Az = Az

AzO^2 — COOH, OH

Acide méta-nitrobenzène-azo-oxybenzoïque.
[Nietzki, D. R. P. 44170, 1887.]

Ce colorant se prépare en faisant réagir la métanitraniline diazotée sur le salicylate de sodium. On obtient

ainsi le sel sodique qu'on traite par un acide pour mettre l'acide colorant en liberté.

C'est une pâte d'un jaune sale, peu soluble dans l'eau, qui teint les fibres mordancées à l'alumine en jaune pur, les fibres mordancées au chrome en jaune verdâtre, au fer en brun jaunâtre.

Les nuances obtenues sur mordant de chrome sont les plus résistantes au savon. La solidité à la lumière est également bonne.

Le *Jaune d'alizarine R* [Meldola, 1887] est obtenu d'une manière analogue, mais avec la para-nitraniline.

Les nuances sont plus orangées ; elles sont résistantes aux alcalis, un peu moins solides à la lumière que les précédentes.

L'*Azochromine* [Geigy, Br. français 230937, 1893] est obtenue avec le para-amidophénol diazoté et le pyrogallol. Le *Brun au chrome RR*, de la même maison, est dérivé du para-amidophénol disulfoné.

Ces colorants donnent des bruns sur mordant de chrome. Les nuances sur laine sont solides au foulon, assez solides a la lumière.

Le *Jaune diamant G* et le *Jaune diamant R* [Bayer, D. R. P., 58271, 1891] sont obtenus avec les diazos des acides méta-amido-benzoïque et ortho-amido-benzoïque copulés sur l'acide salicylique. Ces colorants ont remplacé le bois jaune pour la teinture de la laine. Ils servent également en impression, associés aux mordants de chrome. Les nuances sont d'une remarquable résistance aux divers agents.

A citer encore dans cette catégorie le *Jaune Persan* (Geigy, 1888) ; le *Jaune de Crumpsall* (Levinstein, 1894) et la *Flavine diamant G* (Farbenfab. Bayer).

JAUNE MG (Poirrier).

(Jaune résistant au savon.)

C_6H_4 (noyau) $Az = Az.C^6H^4.Az.C^6H^5$; COONa — *Phénylamido-azo-benzène métacarbonate de sodium*. [Rosensthiel, B. F. 2280, 1884.]

Obtenu avec le diazo de l'acide méta-amidobenzoïque et la diphénylamine. Le colorant, constitué par le sel de sodium de l'acide, est une pâte brune peu soluble dans l'eau. Il est employé en impression.

Le *Jaune foulon* Dahl (1894), obtenu avec le diazo de la β-naphtylamine et l'acide salicylique, teint directement la laine en jaune ; par passage en bain de chrome, la couleur passe au jaune rougeâtre. La nuance est très solide à la lumière et au foulon.

Les *Jaunes d'alizarine de Prague GG* et *R* (1894), sont obtenus avec les diazos de la méta- et de la paranitraniline et l'acide β-résorcylique. Les nuances fournies par ces colorants sont plus rouges que les précédentes et présentent la même solidité.

Le *Jaune pour laine* ou *Fustine brevetée* (Bedford, 1888) est préparé par action du chlorure de diazobenzène sur l'extrait de bois jaune additionné de soude. Il donne sur laine mordancée au chrome des nuances jaune brun très nourries et très solides.

Les *Chromotropes 2R*, *2B*, *6B*, *8B*, *10B* sont obtenus en copulant avec l'acide chromotropique décrit plus haut, respectivement les diazos de l'aniline, de la paratoluidine, de la β-naphtylamine, de l'acide naphtionique et de l'α-naphtylamine.

Ils constituent des poudres rouge brun, très solubles dans l'eau en rouge Bordeaux. Ils teignent la laine non mordancée et n'ont que peu d'affinité pour la soie. Les nuances sur laine varient du rouge orseille au violet. Si on passe la laine ainsi teinte dans un bain de bichromate à chaud, la nuance vire au noir foncé. Cette teinture est très solide aux acides et au foulon.

COLORANTS POLYAZOÏQUES

Les colorants dont il vient d'être question ne renferment dans leur molécule qu'un seul groupement azoïque — Az=Az. On n'a pas tardé à chercher à préparer des colorants renfermant deux fois ou davantage ce groupement. D'après MM. Seyewetz et Sisley (1), le premier individu de cette famille fut obtenu en 1877 par MM. Caro et Schraub en faisant agir le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzène (*chlorure de disazobenzène*) sur le phénol :

$$C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.AzH^2$$
Amidoazobenzène.
$$C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.Az=AzCl$$
Chlorure de disazobenzène.
$$C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.Az=Az.C^6H^4OH$$
Composé oxy-bisazoïque.

Ce corps ne reçut pas d'application. C'est MM. Léo Vignon et Boas Boasson qui, en 1878, fabriquèrent les premiers colorants bisazoïques dérivés de l'amidoazobenzène et de l'amidoazonaphtalène. L'*écarlate de Biebrich* de Kalle est de 1879.

On peut suivre deux voies pour arriver à l'obtention de ces composés : ou bien diazoter les corps amidoazoïques

(1) *Chimie des matières colorantes.*

et copuler le composé disazoïque obtenu, ou bien faire réagir les diazoïques des monamines sur les corps amido-azoïques ou oxyazoïques.

La première méthode ne s'applique qu'aux couleurs para-amidoazoïques qui, seules, sont susceptibles d'être diazotées.

On peut, en répétant les mêmes opérations, arriver à des colorants renfermant 3, 4, groupes azoïques. On obtient ainsi des matières possédant un pouvoir colorant considérable. En même temps que le poids moléculaire s'accroît, les nuances passent du rouge au bleu et au noir. Ces colorants n'ont pas tardé, à cause de ces propriétés spéciales, à acquérir une importance considérable. Par ailleurs, leurs propriétés tinctoriales sont les mêmes que celles des azoïques simples.

Nous nous occuperons d'abord des *colorants dérivés des corps amidoazoïques diazotés.*

A. Polyazoïques dérivés des corps amidoazoïques diazotés.

ROUGE POUR DRAP G

(Azococcine 7B.)

OH
Az = Az
SO³Na
Az = Az

Benzène-azobenzène-azo-α-naphtol-sulfonate de sodium. [Farb. Chem. Mannheim ; D. R. P. 26012, 1883.]

Obtenu avec le diazoïque de l'amidoazobenzène et l'α-naphtol-sulfonate de sodium de Neville et Winther. Il teint la laine et la soie sur bain acide en rouge légèrement

brunâtre. Les nuances chromées résistent bien au foulon et à l'eau bouillante.

Avec le même diazoïque et divers naphtols sulfonés, on a préparé :

La *Crocéine B*, avec le sel de Schœllkopf, qui teint la laine en bain acide en nuances plus brunes que la Roccelline ;

L'*Écarlate pour coton R* (*Crocéine brillante M, Ponceau S*), avec le sel G ; le *Ponceau 2S extra* avec le sel R. L'Écarlate pour coton R teint la laine et la soie en bain acide en donnant un ponceau brillant ; il teint aussi le coton sur bain d'alun ;

Les teintures sur laine sont très résistantes à la lumière et résistent au savonnage, mais elles sont détruites par l'acide sulfureux. Les nuances données par le Ponceau 2S sont bleutées ; elles résistent bien à la lumière et aux alcalis. Cette couleur est employée pour la teinture des feutres ;

Le *Ponceau 5R* ou *Érythrine X*, obtenu avec un β-naphtol-trisulfonate de sodium, teint la laine et la soie en un rouge bleuté résistant aux acides.

Une série voisine de colorants dérive de l'acide amidoazobenzène-monosulfonique, par diazotation de celui-ci et copulation avec le β-naphtol ou ses dérivés sulfonés. Le premier en date est l'*Écarlate double brillant*.

ÉCARLATE DOUBLE BRILLANT

(Écarlate solide.)

SO^3Na Az = Az OH

Az = Az

Para-sulfobenzène-azobenzène-azo-β-naphtolate de sodium. [Kalle, D. R. P. 16482, 1879.]

Ce colorant, obtenu par copulation du diazo de l'acide amidoazobenzène-monosulfonique sur le β-naphtol en solution alcaline, donne sur laine une nuance plus vive que la Roccelline, résistant bien à la lumière et au savonnage léger.

L'*Écarlate de crocéine 3B* [Farbenfab. F. Bayer, D.R.P., 18027, 1881] est obtenu avec le même diazoïque et le β-naphtolmonosulfonate de sodium. Les nuances résistent très bien à la lumière, aux acides et au savonnage. C'est un colorant très précieux pour l'impression de la laine, la teinture de la soie en pièce et de la pâte à papier.

L'*Écarlate de Biebrich B* donne sur laine et sur soie des nuances moins vives que l'Écarlate de crocéine, mais d'une grande résistance à la lumière et au frottement. Il est obtenu avec le diazo de l'amidoazobenzène disulfoné et le β-naphtol.

Le *Ponceau S extra* ou *Ponceau solide 2B* est obtenu avec le même diazoïque et le sel R. Sa grande facilité d'unisson le fait employer pour la teinture des tissus épais; les nuances sont très résistantes.

Ce sont ces colorants qui ont remplacé la cochenille.

En s'adressant à des amidoazoïques d'une structure plus compliquée, on a préparé les colorants suivants, auxquels nous ne pouvons consacrer qu'une brève nomenclature :

Noir pour laine [Actienges. f. Anilinfab., D.R.P., 38425, 1886], obtenu avec le diazoïque de l'amidoazobenzène disulfoné et la para-tolyl-β-naphtylamine. Ce colorant a un poids moléculaire fort élevé, puisque sa chaîne contient 29 atomes de carbone. Aussi donne-t-il des

nuances noires. Il teint la laine en bain faiblement acide. Cette teinture n'est pas solide aux acides.

Le *Rouge pour drap B* (Bayer), la *Crocéine 3B*, le *Rouge pour drap G*, le *Rouge pour drap B*, le *Rouge pour drap 3G extra* (Bayer), le *Rouge pour drap 3B extra*, l'*Orseille 2B*, le *Bordeaux G*, l'*Écarlate de crocéine 7B* (Bayer) ont été préparés par les diverses usines en partant de l'amidoazotoluène, sulfoné ou non, le diazotant et le copulant avec les dérivés déjà décrits des naphtols et des naphtylamines. Ce sont des colorants pour laine teignant sur bain acide en nuances rouges plus ou moins bleutées. Suivant la nature du corps copulé, ils résistent mieux, les uns aux acides, les autres aux alcalis.

Le *Bordeaux BX* (Bayer), le *Bordeaux NBX* (Bayer) et le *Rouge orseille A* (Meister Lucius) ont été obtenus avec le diazoïque de l'amidoazoxylène et les divers β-naphtolsulfonates de sodium. Ils teignent la laine en nuance rouge orseille. Ils sont facilement solubles, et par suite aptes à être utilisés en impression. Ils sont spécialement solides aux acides et résistent suffisamment à l'action de la lumière et des alcalis.

Nous arrivons maintenant aux colorants les plus importants de cette catégorie, les *Noirs diamines*. Ces noirs, que nous allons passer en revue, sont actuellement très employés pour la teinture de la laine et de la soie, surtout de la laine.

La résistance des nuances obtenues est supérieure à celle des teintures au campêche; de plus, lorsqu'on teint la laine en bourre, ce qui est un cas très fréquent, la filature est beaucoup plus aisée ensuite lorsqu'on a em-

ployé les couleurs diamines aux lieu et place du campêche. Avec ce dernier, à cause des mordants métalliques employés, la fibre est devenue rêche et encrasse les cardes, ce qui n'a pas lieu avec les couleurs diamines.

NOIR JAIS R

$$Az{=}Az{-}C^6H^3{<}\begin{matrix}SO^3Na\\ SO^3Na\end{matrix}$$

$$C^{10}H^6$$

$$Az{=}Az{-}C^{10}H^6.Az{<}\begin{matrix}H\\ C^6H^5\end{matrix}$$

Disulfobenzène-azonaphtalène-azo-phényl-α-amidonaphtalène. [Farbenfab. Bayer, D. R. P. 48924, 1888].

On prépare ce noir en copulant d'abord le diazo de l'amido-disulfobenzène avec l'α-naphtylamine; le corps azoïque obtenu est ensuite diazoté et combiné à la phényl-α-naphtylamine. On obtient ainsi une poudre noire, soluble dans l'eau froide, qui teint la laine et la soie en noir charbon.

On l'emploie pour la teinture des tissus laine et soie. Il faut éviter dans les manipulations de se servir d'ustensiles en cuivre, car les sels de cuivre altèrent les nuances. Les teintures présentent une bonne solidité.

Le *Noir Victoria*, de la même maison (1890), est obtenu par action du diazoïque de l'acide sulfanilique sur l'α-naphtylamine, nouvelle diazotation et finalement copulation avec le dioxynaphtalène sulfoné 1.8.4. C'est un colorant pour laine qui donne un noir à reflets rouges, très solide aux acides.

De la même maison est également le *Noir diamant* (1889), obtenu avec le diazoïque de l'acide amidosalicylique et l'α-naphtylamine, nouvelle diazotation et

copulation avec l'α-naphtol-monosulfonate de sodium Neville et Winther.

La maison Cassella, de Francfort, a créé une série de noirs diamines très estimés :

Noir naphtylamine D, qui donne un noir rougeâtre sur laine et soie ;

Noir anthracite B;

Noirs naphtols B, 3B, GB, qui fournissent sur laine et soie, en bain acide, des noirs à reflets violets qui ne résistent pas au savonnage ;

La Société des matières colorantes de Saint-Denis a obtenu, en 1889, le *Noir nouveau* qui possède une constitution analogue.

Signalons enfin le *Noir bleu B* de la Badische Anilin- und Sodafabrik, donnant sur laine de beaux noirs violacés, qui ne résistent pas non plus au savonnage.

Les couleurs précédentes résultent d'une nouvelle diazotation des corps azoïques déjà formés. Ceux dont nous allons parler maintenant résultent de la *copulation du diazoïque d'une monamine sur un amidoazoïque ou sur un oxyazoïque*.

B. Polyazoïques résultant de la copulation du diazoïque d'une monamine sur un amidoazoïque ou sur un oxyazoïque.

L'importance des colorants ainsi préparés est moindre que celle des précédents. Néanmoins ils ont reçu des applications, notamment pour l'impression sur laine. Leur nombre est d'ailleurs restreint. Ce sont :

Le *Brun acide G* (Actiengesells. f. Anilinfab., 1882)

obtenu par action du chlorure de diazobenzène sur le corps azoïque résultant de l'action du diazoïque de l'acide sulfanilique sur une molécule de méta-phénylène-diamine ;

Le *Brun de résorcine*, employé en impression sur laine, donne des nuances brun rouge assez solides à la lumière ;

Le *Brun acide 3 B* :

Le *Brun acide* de MM. Nœlting et Grandmougin (1885), obtenu par action du diazoïque de l'acide sulfanilique sur l'Orangé I. Il donne sur laine un brun orangé assez solide à la lumière et aux acides ;

Le *Noir bleu 12 B*, de Cassella (1891), obtenu par action du chlorure de diazobenzène sur le colorant azoïque résultant de la copulation de la paranitraniline diazotée avec le γ amido-naphtol-disulfonique H. Le Noir bleu 12 B donne sur laine un noir très bleu, solide à la lumière.

C. Polyazoïques dérivés des diamines.

Enfin nous arrivons à une classe de colorants polyazoïques qui ont pris, dès leur apparition, une grande importance : les polyazoïques dérivés des diamines.

Nous y trouvons deux subdivisions naturelles, selon que la diamine soumise à la diazotation possède les deux groupements amidogènes dans un même anneau benzénique ou dans deux anneaux distincts.

A la première catégorie n'appartiennent que des colorants en petit nombre et sans grand intérêt ; à la seconde, au contraire, se rattachent les colorants directs pour coton dérivés de la benzidine et de ses homologues. D'ailleurs, la diazotation des diamines telles que les

phénylène-diamines et les naphtylène-diamines ne s'effectuent pas aisément.

Le *Brun Bismarck*, obtenu, comme nous l'avons dit, par action de l'acide nitreux sur la méta-phénylène-diamine, est toujours accompagné d'un composé bisazoïque résultant de la diazotation des deux AzH^2 de la diamine. Ce composé porte le nom de *Vésuvine*. En opérant dans les mêmes conditions avec la méta-toluylène-diamine, on obtient le *Brun Bismarck EE* ou *Brun de Manchester EE*. Ces colorants ont une légère affinité pour le coton non mordancé, affinité qui s'accroît avec la complexité de leur constitution.

Ainsi le *Brun direct J*, de l'Industrie chimique de Bâle (1892), obtenu en copulant le diazo de l'acide méta-amidobenzoïque avec la Vésuvine, teint directement le coton sur bain alcalin en nuances d'un brun jaunâtre, assez solides aux acides et aux alcalis.

Le *Brun toluylène RR*, composé bisazoïque, dérivé de la méta-phénylène-diamine et possédant un groupement sulfonique, teint le coton sur bain de sel marin en brun foncé. Après avoir été appliqué sur la fibre, il peut être de nouveau diazoté, puis copulé avec la méta-phénylène-diamine, le Brun Bismarck, la Chrysoïdine, et donner ainsi des bruns solides aux alcalis. On l'emploie pour la teinture du cuir en brun rouge.

Le *Violet noir*, de la Badische, teint également le coton en violet noir foncé sur bain alcalin ou bain de sel marin ; il teint aussi la laine sur bain neutre. Ce colorant ne résiste pas aux acides ni à la lumière.

De la naphtylène-diamine sont dérivés le *Rouge naphtylène* (Badische, 1886), le *Jaune d'or diamine* (Cassella, 1893) et le *Cachou diamine* (Cassella, 1894).

Ce dernier est obtenu par action du dérivé tétrazoïque de la naphtylène-diamine disulfonée 1. 5. 3. 7 sur deux molécules d'α-naphtylamine :

$$Az = Az.C^{10}H^6.AzH^2\ (\alpha)$$

$$SO^3Na$$ [naphtalène] $$SO^3Na$$

$$Az = Az.C^{10}H^6.AzH^2\ (\alpha)$$

Sur bain alcalin, il teint directement le coton en nuances grenat brunâtre. En diazotant sur fibre et passant ensuite en bain acide ou alcalin bouillant, on obtient des bruns cachou très solides aux alcalis et aux acides, assez solides à la lumière.

Les colorants bisazoïques obtenus à partir des dérivés tétrazoïques des diamines possédant les deux groupements AzH^2 dans deux noyaux différents jouissent, en général, de la curieuse et précieuse propriété de teindre directement le coton. Leur découverte remonte à 1884; les premiers ont été préparés avec la benzidine ou diamido-diphényle :

$$AzH^2\langle\quad\rangle-\langle\quad\rangle AzH^2$$

de là le nom de *couleurs de benzidine* ou de *benzos* qu'on leur donne généralement. On les nomme également *couleurs substantives*, *couleurs directes*, *couleurs diamines*.

Ils présentent une gamme complète de nuances, depuis le jaune jusqu'au noir. La nature de ces nuances dépend essentiellement de l'amine ou du phénol copulé au dérivé tétrazoïque. Ainsi le phénol, l'acide sulfanilique, les acides salicylique et crésotique donnent des *jaunes* et des *orangés ;* la résorcine et les naphtylamines sulfonées

des *orangés* et des *rouges :* les naphtols, sulfonés ou non, des *violets* et des *bleus :* les dioxynaphtalènes et les amido-naphtols sulfonés, des *bleus* et des *noirs*.

Découverts en 1884, ils furent tout d'abord considérés comme sans intérêt. C'est M. Bœttiger qui s'aperçut de leur propriété de teindre directement le coton, sur bain alcalin, en nuances résistant bien au savonnage. Malheureusement, la plupart d'entre eux sont d'une extrême sensibilité aux acides et aux alcalis. Le *Rouge Congo*, le premier en date de ces colorants, est même tellement sensible qu'il peut servir d'indicateur dans les analyses volumétriques. Comme nous allons le voir, on est arrivé à diminuer, pour certains d'entre eux, cette sensibilité, et ces colorants ont pris aujourd'hui une importance telle qu'ils comptent actuellement plus de quatre-vingts représentants. Nous allons les passer rapidement en revue.

ROUGE CONGO

AzH^2
$Az = Az$
SO^3Na
SO^3Na
$Az = Az$
AzH^2

Diphényle-bisazo-α-naphtylamine-α-sulfonate de sodium-α-naphtylamine-α-sulfonate de sodium. [Bœttiger, D. R. P. 28753, 1884.]

C'est la première en date des couleurs substantives pour coton. Elle s'obtient par copulation du dérive tétrazoïque de la benzidine avec deux molécules d'acide naphtionique.

La teinture du coton s'effectue sur bain alcalin ; la nuance obtenue est rouge vif ; c'est la plus résistante au savonnage des couleurs de cette série, mais c'est en même temps la moins résistante aux acides. La solidité à la lumière laisse également à désirer.

Le *Congo Corinthe G* (1886) a été obtenu avec le tétrazoïque de la benzidine et, d'une part l'acide naphtionique, d'autre part, l'α naphtol-monosulfonate de sodium Neville et Winther. La nuance sur coton est rouge grenat ; elle est solide au savonnage, moins sensible aux acides que celle fournie par le Congo, peu solide à la lumière.

Le *Benzo-orange R* (Farbenfab. Bayer, 1887) est obtenu avec une molécule d'acide naphtionique et une molécule d'acide salicylique ; la nuance sur coton est orangée, la solidité analogue à celle du colorant précédent.

Le *Congo brillant G* de l'Actiengesell. f. Anilinfab. (1887) est obtenu avec les β naphtylamines disulfonée R (2. 3. 6) et monosulfonée Br (2. 6) :

$C^6H^4 - Az = Az$
AzH^2
SO^3Na SO^3Na
$C^6H^4 - Az = Az$
AzH^2
SO^3Na

Il s'emploie sur coton et sur pièce mi-soie, en bain alcalin. Il teint également la laine sur bain de sulfate de soude. Les nuances sont rouge ponceau, peu solides à la lumière, plus résistantes aux acides que les précédentes.

La *Chrysamine G* ou *Flavophénine*, obtenue en 1884

(Farbenfab. Bayer) par action du tétrazoïque de la benzidine sur le salicylate de sodium, présente une solidité spéciale due à la présence des groupes carboxyliques. La teinture s'effectue sur bain de savon pour la pièce coton et mi-soie. Les nuances jaunes obtenues sont assez solides à la lumière. La laine se teint sur bain neutre, la soie sur bain acétique. Ces dernières nuances sont très solides à la lumière, aux acides et aux alcalis. Par passage en bain de sel de chrome, les nuances foncent et acquièrent plus de solidité.

L'*Écarlate diamine B*, de Cassella (1889), est obtenu avec une molécule de β naphtoldisulfonate de sodium et une molécule de phénol, puis éthylation de l'oxhydryle du phénol. Il donne également des nuances résistantes aux acides, d'une belle couleur ponceau. Le coton se teint sur bain alcalin, la laine sur bain neutre. On l'emploie en impression sur laine.

Sont également dérivés du tétrazoïque de la benzidine ou tétrazodiphényle les colorants suivants, dont nous ne pouvons que donner une brève nomenclature :

Jaune de crésotine G (1892) ; *Brun toluylène G* (1892) ; *Noir diamine RO* (1890), diazotable sur fibre ; *Violet diamine N* (1890) ; *Rouge solide diamine F* (1890) ; *Brun diamine V; Gris direct R* (1892) ; *Bleu diamine 2 B* (1892) ; *Azomauve R* (1890) ; *Bleu diamine BX* (1891) ; *Noir diamine BH* (1891) ; *Violet d'oxamine* (1893) ; *Benzogris R* (1890) ; *Bronze diamine G* (1891) ; *Vert diamine B* (1891) ; *Benzobleu noir G*, obtenu avec le tétrazodiphényle sulfoné ; *Rouge d'anthracène*, colorant pour laine ; *Brun Congo G* et *Brun Congo R; Corinthe glycine*, *Rouge glycine* et *Bleu glycine* (Kinzelberger, 1891).

Un certain nombre de colorants ont été préparés à partir du *ditolyle :*

$$\begin{matrix} & CH^3 & & CH^3 & \\ AzH^2 & \langle\quad\rangle & - & \langle\quad\rangle & AzH^2 \end{matrix}$$

Ce sont la *Benzopurpurine 4 B*, avec l'acide naphtionique, très employée pour la teinture de la pièce mi-soie et de la cotonnade ; la *Benzopurpurine B ;* le *Congo Corinthe B ;* l'*Azobleu*, sensible aux alcalis et au fer chaud ; les *Rosazurines G* et *B ;* les *Deltapurpurines 5 B* et *7 B ;* l'*Orangé de toluylène G* et l'*Orangé de toluylène R ;* le *Bleu d'oxamine 3 R ;* le *Bleu diamine 3 B ;* la *Naphtazurine ;* l'*Azobleu noir.*

D'autres ont été dérivés de tétrazoïques présentant des groupements phénoliques éthérifiés, tels que l'*éthoxybenzidine*, la *dianisidine* dont nous avons indiqué plus haut la préparation :

$$\begin{matrix} & & & OC^2H^5 & \\ AzH^2 & \langle\quad\rangle & - & \langle\quad\rangle & AzH^2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & OCH^3 & & OCH^3 & \\ AzH^2 & \langle\quad\rangle & - & \langle\quad\rangle & AzH^2 \end{matrix}$$

Ethoxy-benzidine. Dianisidine.

De ce nombre sont : le *Bleu diamine 3 R* et le *Bleu diamine B ;* le *Noir diamine BO*, couleur diazotable sur fibre, le *Noir bleu diamine E ;* le *Rouge diamine NO ;* le *Jaune diamine N ;* la *Benzo azurine G* et la *Benzo azurine 3 G.*

Ces deux dernières couleurs donnent des bleus assez solides aux acides et au lavage, peu solides à la lumière. Cependant, on peut accroître la résistance à la lumière par un passage en bain de sel de cuivre. La nuance vire alors au bleu vert. On les emploie pour la teinture de la pièce mi-soie : la soie est réservée.

Dérivent également du tétrazoïque, de l'ortho-dianisidine, l'*Azoviolet*, l'*Héliotrope*, l'*Azurine bril*

lante 5 G, les *Bleus purs diamines A* et *FF* (Cassella, 1892) qui teignent le coton en bleu très pur. On les emploie de même sur pièce mi-soie. Les nuances sont très solides aux acides. Par diazotation sur fibre et copulation avec l'α-naphtylamine éthylée, on obtient un bleu également solide aux acides et aux alcalis. La solidité à la lumière est assez bonne.

Ensuite viennent une série de colorants de constitution plus compliquée que les précédents. Le *Jaune de Carbazol* (Badische Anilin- und Sodafabrik, 1888) :

AzH

Az ‖ $Az.C^6H^3<^{OH}_{CO^2Na}$ Az ‖ $Az.C^6H^3<^{OH}_{CO^2Na}$

est obtenu avec le dérivé tétrazoïque du diamido-carbazol et deux molécules d'acide salicylique. C'est une couleur jaune directe, teignant le coton sur bain alcalin. La laine mordancée au chrome se teint sur bain neutre,

Le *Bordeaux pour coton*, l'*Orangé pyramine* (1893), le *Rouge saumon*, le *Jaune pour coton G*, sont des colorants créés également par la Badische Anilin- und Sodafabrik. Ces derniers renferment le groupement

CO

AzH — HAz

Le *Jaune foulon* (Poirrier et Rosensthiel, 1890) rentre dans la catéogrie des *couleurs azoxiques*,

O

Az — Az — Az — Az

‖ ‖

Az Az

| |

$C^6H^3<^{OH}_{COONa}$ $^{OH}_{COONa}>C^6H^3$

Il a été obtenu par action du dérivé tétrazoïque de la méta-azoxyaniline sur deux molécules de salicylate de sodium. Il teint le coton sur bain alcalin, la laine sur bain neutre ou légèrement acide. C'est sur laine qu'il est plutôt employé. Les nuances sont assez solides au foulon et à la lumière.

Le *Rouge Saint-Denis n° 2* (1890) :

$$\begin{matrix}AzH^2\\SO^3Na\end{matrix}\!\!>C^{10}H^5-Az=Az-\underset{CH^3}{C^6H^3}-Az\overset{O}{-}Az-\underset{CH^3}{C^6H^3}-Az=Az-C^{10}H^5<\!\!\begin{matrix}AzH^2\\SO^3Na\end{matrix}$$

obtenu par copulation du tétrazoïque de la méta-azoxy-ortho-toluidine avec l'acide naphtionique, teint le coton en rouge vif, sur bain très alcalin et très chargé en sel marin. La nuance est superbe ; malheureusement elle est très altérable à la lumière. On lui donne de la solidité par un traitement aux sels de cuivre. La résistance aux acides et aux alcalis est bonne.

Les *Rouges Saint-Denis n° 1*, *3* et *4* sont dérivés de la méta-azoxy-xylidine, de la méta-azoxy-para-toluidine et de la méta-azoxy-aniline.

Le *Jaune brillant*, obtenu par copulation avec deux molécules de phénol du tétrazoïque, du diamidostilbène disulfonique

$$H^2Az-\underset{SO^3H}{C^6H^3}-CH=CH-\underset{SO^3H}{C^6H^3}-AzH^2$$

est employé en impression. Il craint les sels de cuivre ; les nuances sont sensibles aux alcalis.

La *Chrysophénine G* est l'éther éthylique du précédent. Le *Pourpre de Hesse N*, le *Jaune de Hesse* (Léonhardt, 1886), l'*Orangé Chicago*, la *Polychromine B*

(Geigy, 1890) sont également des dérivés du diamido-stilbène.

Citons, enfin, l'*Azopurpurine 4B* et la *Métazurine brillante* (Durand et Huguenin, 1892), dérivés des tétrazoïques des bases obtenues en condensant la tolidine et la dianisidine avec la formaldéhyde. Ce sont des couleurs teignant directement le coton sur bain alcalin.

Toutes ces couleurs polyazoïques ont acquis rapidement une importance considérable pour la teinture, principalement sur coton.

C'est surtout à leur production que s'est exercée l'activité prodigieuse des usines dans ces dernières années. Chaque jour, presque, a vu paraître un colorant nouveau.

Tout récemment, a paru la série des *Couleurs oxamines*, comprenant des *bleus*, des *violets*, des *rouges*, un *écarlate*, un *orangé*, des *noirs*. Ces colorants sont obtenus en copulant les dérivés tétrazoïques de la benzidine et de la tolidine avec divers acides. Ils sont employés pour la teinture de la laine et du coton.

Les *Couleurs naphtamines*, dont l'apparition est également récente, dérivent des para-diamines et des naphtols amido-sulfonés. Ce sont des colorants pour coton.

Les *Couleurs Colombie*, colorants pour coton, comprennent une gamme très riche, allant du *jaune* au *noir*.

La série des *Couleurs Zambèze* comprend des *bleus*, des *bruns* et des *noirs*.

La *série Chromanile* comprend différents noirs pour coton.

La *série Lanacyle* comprend des *bleus* et des *violets*.

Citons encore les *Couleurs Janus*, allant du *jaune* au *rouge*, au *bleu*, au *gris* et au *noir;* le *Bleu diaminéral* et le *Noir diaminéral;* les *Bruns* et *Jaunes Crumpsall;*

les *Couleurs Pluton* (*bruns* et *noirs*); les *Couleurs Chicago* (noirs); les *jaunes*, *bleus*, *bruns* et *noirs Dianile*; les *Bruns diamines nitrazol*; les *Couleurs chlorantines* (*lilas*, *jaune* et *brun*); les *Benzobruns nitrols*, également propres à la teinture du coton, de la laine et de la soie; les *Naphtindones*; les *Bruns nouveaux SDP* et *SDM* (Soc. mat. colorantes); les *Azonoirs à l'acide*, colorants pour laine, le *Jaune d'Héligoland*, dérivé de la thio-urée.

A cette brève nomenclature de colorants nouveaux, dont la constitution chimique est d'ailleurs peu connue, il convient d'ajouter les mélanges des précédents, qu'on trouve dans le commerce sous différentes dénominations et que les usines préparent en vue de l'obtention de nuances spéciales. C'est ainsi qu'on trouve des *noirs*, formés par exemple d'un mélange de noir naphtol avec divers azoïques et qui permettent d'obtenir des noirs diversement nuancés. Actuellement, en effet, l'initiative du teinturier est de plus en plus réduite. Les manufactures de matières colorantes, dans le désir de se supplanter mutuellement auprès de la clientèle, s'efforcent de lui offrir des produits fournissant les nuances désirées avec le minimum de recherches de la part du teinturier.

Comme nous l'avons déjà dit, une des propriétés les plus appréciables de ces colorants est qu'ils peuvent être formés directement sur la fibre même. C'est là une application fort intéressante, sur laquelle nous reviendrons dans un chapitre spécial.

QUATRIÈME FAMILLE. — MATIÈRES COLORANTES HYDRAZONIQUES.

Groupe chromophore : $=C=Az-AzH.C^6H^5$.

On ne connaît actuellement qu'un représentant de cette famille : la *Tartrazine.*

La Tartrazine, qui est représentée par la formule

$$\begin{array}{l} CO^2H-C=Az-AzH-C^6H^4-SO^3Na \\ \qquad\quad\;\; | \\ CO^2H-C=Az-AzH-C^6H^4-SO^3Na \end{array}$$

s'obtient en faisant réagir le phénylhydrazine-monosulfonate de sodium sur l'acide dioxytartrique (Badische Anilin- und Sodafabrik D. R. P., 33 294, 1895).

On commence par sulfoner la phénylhydrazine ; puis on fait réagir le sel de sodium du dérivé sulfonique sur le dioxytartrate de sodium, en présence d'un excès de soude. Il se sépare d'abord un produit jaunâtre qui constitue un dérivé monohydrazonique, mélangé à l'excès de phénylhydrazine. On chauffe alors pendant une heure vers 100°. Par refroidissement, il se dépose une masse orangée qu'on filtre et qu'on sèche à l'étuve vers 50-60°.

La Tartrazine est une poudre jaune d'or, soluble dans l'eau, qui teint la laine sur bain légèrement acide, la soie sur bain fortement acide. Elle remplace la gaude sur laine, où ses nuances résistent bien aux acides et au lavage ; sur soie, sa solidité au lavage laisse beaucoup à désirer.

CINQUIÈME FAMILLE. — COLORANTS NITROSÉS OU DÉRIVÉS DE LA QUINONE-OXIME.

Groupe chromophore :

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{AzOH}{\|}}{\overset{|}{C}}-$$

Cette famille comprend un certain nombre de matières colorantes tirant sur mordants métalliques. Leur emploi découle des travaux de M. de Kostanecki, sur les matières colorantes pour mordants. Elles sont dérivées des nitrosophénols, composés qu'on prépare très simplement en faisant réagir sur les phénols soit l'acide azoteux, soit le sulfate de nitrosyle.

Si l'on ne craint pas d'employer les acides minéraux, on fait simplement réagir le nitrite de soude sur la solution de phénol acidulée et refroidie avec de la glace. Si le phénol est peu soluble dans l'eau, on le dissout dans la quantité exacte de soude, on additionne de nitrite de soude et on verse dans l'eau acidulée.

Ou bien on chauffe le phénol en solution alcoolique avec du nitrite de soude et du chlorure de zinc. Il se forme un nitrite de zinc dont l'acide est déplacé par le phénol ; il en résulte le sel métallique du nitrosophénol qu'on décompose par un alcali, ce qui fournit un sel alcalin d'où on libère, par un acide, le nitrosophénol.

Enfin, on peut utiliser le sulfate de nitrosyle, préparé en dissolvant du nitrite de soude dans l'acide sulfurique concentré.

Ces nitrosophénols possèdent la constitution des quinones-oximes :

O

AzOH

α-nitroso-α-naphtol.

Ils cristallisent bien et donnent des dérivés colorés avec les sels métalliques. Ils fixent aussi les éléments du bisulfite de soude, et donnent des matières colorantes telles que la *Naphtine S*,

SO^2H

Az

OH

OH

obtenue en faisant réagir le bisulfite de soude sur le nitroso β-naphtol.

Ces colorants sont *polygénétiques*, c'est-à-dire qu'ils fournissent des nuances différant avec la nature des mordants employés.

Nous citerons la *Chlorine*,

AzOH

= O

= AzOH

O

ou Vert solide, Vert foncé, Vert d'Alsace, Vert russe. résultant de l'action de l'acide azoteux sur la résorcine. On l'emploie pour la teinture et l'impression du coton

mordancé au fer. Elle fournit des nuances vert foncé, d'une bonne solidité moyenne à la lumière et au lavage. Elle sert également comme fond pour la teinture en noir de la soie et du drap.

La *Gambine R* et la *Gambine G* sont obtenues par nitrosation respectivement de l'α-naphtol et du β-naphtol. On les emploie sur laine mordancée au fer et au chrome. Les nuances obtenues sont vert jaunâtre, solides à la lumière et au foulon.

La *Dioxine* est dérivée du β-dioxynaphtalène 2.7; le *Vert naphtol B*, de l'acide β-naphtol-sulfonique Schæffer; la *Naphtine S* a été mentionnée plus haut. Elle donne un vert avec les sels de fer, un acajou avec les sels de cobalt, un jaune avec ceux de nickel, un vert sombre avec ceux de chrome. On l'emploie dans l'impression du coton.

Les *Bruns naphtines*, α et β, sont préparés par action des diazos de l'α-naphtylamine et de la β-naphtylamine sur la Naphtine précédente. On les emploie pour la teinture de la laine et des feutres, alliés aux sels de chrome et de cuivre.

SIXIÈME FAMILLE. — COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE.

Groupe chromophore :

$$\begin{array}{l}C-C-R(OH)\\ \| \quad \|\\ O \quad O\end{array}$$

Comme nous l'avons dit plus haut, c'est en 1869, le 25 juin, que MM. Caro, Græbe et Liebermann prirent un brevet en Angleterre pour la préparation de l'alizarine

artificielle à partir de la disulfo-anthraquinone. L'alizarine et les autres colorants de cette famille sont des dérivés hydroxylés de l'*anthraquinone* :

CO

CO

Ce sont des couleurs polygénétiques pour mordants. A l'alizarine sont venus s'adjoindre dans ces dernières années un nombre respectable de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, présentant toutes les couleurs du spectre, et qui, pour la teinture et l'impression de la laine, font une concurrence acharnée aux colorants azoïques.

La teinture en alizarine est une teinture spéciale, dont la pratique sera décrite plus loin.

La matière première de la fabrication de l'alizarine et de ses congénères est l'anthracène. Nous avons décrit plus haut le mode d'extraction et de purification de ce produit.

L'anthracène doit être au préalable transformé en anthraquinone par oxydation. Cette oxydation se réalise au moyen de bichromate de potasse ou de soude et de l'acide sulfurique. On opère dans de grandes cuves en bois doublées de plomb, munies d'un agitateur mécanique. La proportion de mélange oxydant employée est déterminée par la teneur en anthracène du produit soumis à l'oxydation. Ordinairement, on place dans la cuve d'oxydation une partie du bichromate et de l'acide sulfurique nécessaire, on y ajoute l'anthracène délayé dans la solution du reste du bichromate et on fait couler lentement le reste de l'acide sulfurique, dilué avec de

l'eau. On agite continuellement; la chaleur dégagée par la réaction maintient la masse en ébullition, et c'est seulement à la fin qu'on est obligé de chauffer. L'anthraquinone formée est ensuite filtrée, lavée, essorée et séchée. On la purifie par dissolution dans l'acide sulfurique à 66° B; enfin on la sublime.

L'anthraquinone, amenée à l'état de pureté, doit être sulfonée. Cette sulfonation s'effectue à l'aide d'acide sulfurique chargé en anhydride.

Dans la sulfonation, prennent naissance trois dérivés sulfonés. Chacun de ces dérivés, par fusion avec les alcalis caustiques, en pratique avec la soude, donne naissance à une matière colorante distincte :

Dérivé β-monosulfoné.

Dérivé α-disulfoné.

Dérivé β-disulfoné.

Alizarine.

Anthrapurpurine.

Flavopurpurine.

La fusion des acides anthraquinone-sulfoniques avec la soude s'effectue dans des chaudières en fonte ou en tôle, fermées, munies d'agitateurs mécaniques. On introduit le sel de soude desséché de l'acide sulfonique, on y ajoute la soude en plaques et on chauffe en mettant l'agitateur en mouvement. Il est nécessaire d'opérer avec un

excès d'alcali et d'atteindre une température assez élevée. En effet, comme on vient de le voir, l'alizarine, composé *dihydroxylé*, est fournie par la fusion de l'*acide monosulfonique :*

CO, CO, SO^3H → CO, CO, OH, OH

Dérivé β-monosulfoné. Alizarine.

Si la fusion du dérivé monosulfoné était faite à basse température, on n'obtiendrait que le dérivé monohydroxylé correspondant. Mais en ajoutant un excès d'alcali et élevant la température, on oxyde et on fixe un nouveau groupement OH, toujours en ortho par rapport aux groupements CO et SO^3H.

C'est par le même processus que les dérivés *disulfoniques* conduisent aux dérivés *trihydroxylés*, comme on l'a vu plus haut.

L'alizarine et les couleurs analogues sont livrées à l'état de pâte à 20 p. 100. Nous allons à présent les passer en revue.

ALIZARINE PROPREMENT DITE

(Alizarine pour violet.)

C'est la dioxyanthraquinone 1. 2. Sa formule a été écrite plus haut. Elle résulte de la fusion avec la soude de l'acide anthraquinone-monosulfonique. C'est une pâte d'un jaune orangé, insoluble dans l'eau. On ne l'utilise pas seule, mais combinée avec la flavopurpurine et l'anthrapurpurine. Son emploi est considérable. On a donné, à propos de la garance, des renseignements statis-

tiques sur l'importance de sa fabrication. Elle fournit, sur mordants d'alumine, un rouge vineux ; sur mordants de fer et d'alumine, des violets et des lilas ; sur mordants de chrome, des grenats. Les nuances sont d'une grande solidité à la lumière, aux alcalis et au chlore.

Le *Rouge d'alizarine S* ou *Carmin d'alizarine* est le produit de la sulfonation de l'alizarine sèche. C'est une poudre jaune orangé, soluble dans l'eau, qui teint la laine mordancée en nuances plus jaunâtres que l'alizarine, moins solides à la lumière que celles-ci.

ALIZARINE SX

(Alizarines GD, RX, RF, 3RF.)

C'est l'*anthrapurpurine* ou *trioxyanthraquinone* 1. 2. 7 :

OH
OH — CO — OH
CO

obtenue par la fusion alcaline de la β-disulfo-anthraquinone.

C'est une pâte d'un jaune brun, très peu soluble dans l'eau chaude. Elle est très employée en teinture et surtout en impression sur coton. Elle fournit avec le mordant d'alumine une belle couleur rouge, moins violacée que la précédente. Sur mordant de chrome, elle donne des grenats et des marrons ; sur fer, des violets. Les laques d'alumine sont très solides à la lumière et au savonnage, celles de fer le sont moins.

Sous le nom d'*Alizarine 2S*, on prépare un dérivé

sulfonique qui est employé sur laine. Il fournit des nuances plus jaunes.

ALIZARINE GI

(Alizarines X, SDG, RG, n° 10, 5RD.)

Sous ce nom, on désigne la *trioxyanthraquinone* 1.2.6, ou *flavopurpurine*,

préparée par fusion alcaline de l'α-disulfo-anthraquinone. C'est une pâte d'un jaune brun, un peu soluble dans l'eau chaude, qui teint les mordants d'alumine en rouge jaunâtre. Elle est employée en mélange avec l'alizarine pour la teinture en rouge andrinople ou rouge turc. La solidité des nuances à la lumière et au savonnage est bonne, bien que moindre que celle de l'anthrapurpurine.

L'*Alizarine 3 S* est un dérivé sulfoné préparé pour la teinture de la laine, et qui donne des nuances jaunes.

A ces trois produits, qui sont les plus anciennement connus et appliqués, sont venus bientôt s'adjoindre les suivants :

PURPURINE

(Alizarine n° 6.)

Trioxyanthraquinone 1. 2. 4, obtenue par oxydation

de l'alizarine soit par l'acide arsénique, soit par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. On peut la préparer également en faisant agir l'acide sulfurique sur la nitro-alizarine. C'est une pâte rouge brun, dont les nuances sur mordant d'alumine sont plus jaunâtres que les précédentes.

Elles résistent mieux aux acides que les précédentes, mais en revanche possèdent une moindre solidité à la lumière.

ORANGÉ D'ALIZARINE

[Alizarine orange A.]

OH
CO OH
CO AzO^2

β-nitro-alizarine.
(Farbenfab. Bayer. D. R. P. 74562, 1893.)

C'est un dérivé nitré de l'alizarine, qui se prépare soit en faisant agir l'acide nitrique sur l'alizarine en solution dans le nitrobenzène, soit en faisant agir le mélange sulfonitrique sur l'éther borique de l'alizarine. La matière colorante est une pâte cristalline jaune, insoluble dans l'eau, qui est employée en impression sur coton associée aux mordants d'alumine, de chrome ou de fer. Les nuances sont d'une grande solidité.

MARRON D'ALIZARINE

C'est l'*amido-alizarine* :

OH
CO OH
CO AzH^2

obtenue par réduction de la nitro-alizarine (orangé

d'alizarine). Les agents réducteurs employés sont le sulfhydrate d'ammoniaque ou le glucose et l'acide sulfurique. Elle donne avec les mordants d'alumine un rouge-Bordeaux. La solidité de ses nuances est moindre que celles de l'alizarine.

BRUN D'ANTHRACÈNE

Ce colorant est l'*anthragallol*, trioxyanthraquinone 1. 2. 3 :

OH
CO OH
CO OH

On ne l'obtient pas en partant de l'anthracène ; mais on crée le noyau anthracénique par voie de synthèse, en condensant l'acide gallique avec l'acide benzoïque à 120-130°, en présence d'un excès d'acide sulfurique. C'est une pâte d'un brun verdâtre, insoluble dans l'eau, qui teint la laine chromée en brun.

Les nuances sont très résistantes à la lumière et au foulon. C'est un colorant très employé pour la teinture des feutres.

ALIZARINE BORDEAUX B

On désigne sous ce nom la *Quinalizarine* ou *tétroxyanthraquinone 1. 2. 5. 8.*

OH OH
CO OH
CO
OH

On la prépare en traitant l'alizarine, sèche et finement pulvérisée par son poids d'acide sulfurique fumant à 70 p. 100 d'anhydride, à 35-40°, pendant vingt-quatre à quarante-huit heures. Ensuite on verse dans le double poids d'acide sulfurique à 66° B, et on jette le mélange sur de la glace pilée. On obtient ainsi un éther sulfurique qu'on décompose par ébullition avec l'eau. Finalement, on obtient une pâte d'un rouge brun, insoluble dans l'eau, qui teint la laine mordancée en alumine en rouge-Bordeaux. Sur mordant de chrome, les nuances sont bleu violet foncé.

Le Bordeaux d'alizarine a permis de dériver de l'alizarine des matières colorantes bleues.

ALIZARINE CYANINE R

C'est la *pentoxyanthraquinone 1. 2. 4. 5. 8*,

```
OH          OH
 /\  _CO_  /\
|  |/     \|  |OH
|  |\_CO_/|  |
 \/        \/
OH          OH
```

[Farbenfab. Bayer, D. R. P. 61919, 1891].

qui s'obtient par oxydation du Bordeaux d'alizarine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. La liqueur, d'abord violette, vire au bleu. On verse dans l'eau, on filtre le précipité, on le dissout dans un alcali et on le précipite de nouveau par un acide. On obtient ainsi une pâte d'un brun foncé, insoluble dans l'eau, qui teint la laine mordancée à l'alumine en violet et la laine mordancée au chrome en bleu.

En traitant ce produit par l'ammoniaque, on le transforme en *Alizarine cyanine J*, pâte noire, insoluble dans

l'eau, teignant la laine mordancée à l'alumine en bleu, la laine mordancée au chrome en vert bleuâtre.

BLEU D'ALIZARINE SNG

(Bleu d'anthracène.)

OH OH
CO OH
OH CO
OH OH

[Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 71435, 1892.]

Cette *hexaoxyanthraquinone* s'obtient en oxydant la dinitro-anthraquinone par action de l'acide sulfurique fumant à 100-130°. C'est une poudre d'un bleu foncé, qui donne sur laine un bleu indigo solide à la lumière, aux acides et au foulon. Par contre, les laques d'alumine ne résistent pas au savonnage.

BLEU D'ALIZARINE WX

Cette matière colorante a été découverte en 1877 par M. Prudhomme, qui l'obtint en chauffant la nitroalizarine à 150° avec de la glycérine et de l'acide sulfurique. C'est une pâte cristalline d'un gris bleu, insoluble dans l'eau, qui donne, avec les mordants d'alumine, des laques d'un violet bleu ; avec ceux de chrome, des laques bleu rougeâtre. Ces dernières peuvent être comparées, pour l'éclat et la solidité des nuances, à l'indigo.

Le Bleu d'alizarine est un dérivé de la quinoléine :

OH
CO OH
CO
Az

Traité par le bisulfite de soude, à froid, il devient facilement soluble dans l'eau et constitue alors le *Bleu d'alizarine S*, très employé pour la teinture du drap sur mordant de chrome et pour l'impression.

VERT D'ALIZARINE

[Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 46654, 1888.]

Il est obtenu par action de l'acide sulfurique fumant sur le bleu d'alizarine. Il se forme un éther sulfurique qu'on décompose par ébullition avec l'eau. On obtient ainsi le *Bleu vert d'alizarine*. Celui-ci, traité par l'acide sulfurique à 66° B. et par le bisulfite de soude, donne finalement le Bleu d'alizarine. Il teint la laine et le coton mordancés au chrome en bleu verdâtre.

Par action de l'acide sulfurique fumant sur le vert d'alizarine, la Badische (D. R. P., 47252) a préparé le *Bleu indigo d'alizarine* et le *Bleu indigo S*, pâtes brun noir qui donnent sur la laine et le coton chromés des nuances bleu marine.

Le *Vert d'alizarine S* de Meister Lucius et Bruning (D. R. P., 67 470, 1892), obtenu par action de l'acide sulfurique et de la glycérine sur l'α-nitroalizarine, est une pâte vert sale, qui donne des nuances vert sale sur coton mordancé au chrome, des nuances d'un vert bleu assez pur sur mordant de nickel.

NOIR D'ALIZARINE

Citons enfin le *Noir d'alizarine ;* cette matière colorante, constituée principalement par la *dioxynaphtoquinone*, est connue depuis 1861 (Roussin). On la prépare par

réduction des dinitronaphtalènes (1.4, 1.5, 1.8) par le zinc et l'acide sulfurique.

On broie ensuite avec de l'eau le produit formé, et on le met à digérer avec du bisulfite de soude, à 50-60°. Il en résulte une pâte noire brunâtre, soluble dans l'eau chaude, qui teint la laine chromée en nuances noires très solides. On l'emploie également pour la teinture et l'impression du coton. Les teintures sur laine sont très solides; celles sur coton le sont moins.

SEPTIÈME FAMILLE. — DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE ET DU TRIPHÉNYLMÉTHANE (1)

DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLMÉTHANE.

Le diphénylméthane

$$CH^2 \langle \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

n'a pas encore fourni un grand nombre de matières colorantes, car il n'en existe que trois que nous allons décrire.

Les dérivés du diphénylméthane prennent naissance par condensation des amines tertiaires au moyen du *phosgène*, $COCl^2$, du *thiophosgène*, $CSCl^2$, ou de l'*aldéhyde formique*, CH^2O. Par exemple, la diméthylaniline et le phosgène donnent la *tétraméthyldiamidobenzophénone* ou *cétone de Michler :*

$$COCl^2 + \begin{matrix} C^6H^5Az \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ C^6H^5Az \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \end{matrix} = 2HCl + CO \langle \begin{matrix} C^6H^4.Az \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ C^6H^4.Az \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \end{matrix}$$

(1) On n'est pas fixé sur la nature du groupe chromophore existant dans ces couleurs dont la constitution est encore discutée.

La première des couleurs dérivées du diphénylméthane est l'Auramine.

AURAMINE

(Auramine O.)

$$AzH^2.C(Cl)\left\langle\begin{array}{l}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{array}\right.$$

Caro et Kern
[D. R. P., 29060, 1884.]

C'est la *chlorhydrine de l'amidotétraméthylparaamido-diphénylméthane*. Elle dérive de la tétraméthyl-diamidobenzophénone dont il vient d'être parlé, par chauffage à 150-160° avec du chlorhydrate d'ammoniaque en présence de chlorure de zinc. On l'obtient également en faisant agir sur le tétraméthyl-diamidodiphénylméthane le gaz ammoniac en présence de soufre et de sel marin.

L'Auramine constitue une poudre couleur de soufre, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude. Comme c'est une matière colorante basique, elle teint le coton mordancé au tanin et à l'émétique. Les nuances sont d'un jaune pur. Elle trouve un emploi important dans la teinture en jaune de la pâte à papier.

L'*Auramine G*, obtenue de la même façon avec le diméthyl-diamidodicrésylméthane, donne un jaune plus verdâtre que la précédente.

PYRONINES

Les Pyronines sont des matières colorantes basiques qui dérivent du dioxydiphénylméthane :

$$C^6H^4(OH)-CH^2-C^6H^4(OH)$$

Par perte d'eau, les composés de ce type donnent un dérivé incolore, la *leucobase*

$$\text{— CH}^2\text{ —} \quad \text{O} \quad \text{O}$$

qui, par éthérification au moyen de l'acide chlorhydrique, fournit la matière colorante.

La *Pyronine G* ou Rouge breveté, Rouge Casan :

$$\text{Cl}\quad \text{CH}^3,\ \text{CH}^3 > \text{Az} \quad \text{CH} \quad \text{Az} < \text{CH}^3,\ \text{CH}^3 \quad \text{O}$$

se prépare en condensant avec l'aldéhyde formique le *diméthyl-méta-amidophénol*. On traite le produit de la condensation par l'acide sulfurique, ce qui fournit la leucobase. Celle-ci est ensuite oxydée par la quantité nécessaire de bioxyde de plomb.

On obtient ainsi une poudre verte, à éclat cantharidé, qui donne avec l'eau une solution rouge cerise présentant une fluorescence jaune. Elle teint le coton, la laine et la soie en rouge carmin. Elle est employée sur soie, en bain acide, pour produire des nuances roses à dichroïsme jaune ; en impression, sur coton mordancé au tanin. Les nuances résistent bien aux acides, assez bien à la lumière.

La *Pyronine B* est obtenue en partant du diéthylamidophénol. Les nuances obtenues avec cette couleur sont plus bleues que celles de la précédente.

DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Le *triphénylméthane*

$$CH\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases}$$

est le point de départ d'une série fort importante de matières colorantes. Les premières en date sont la Mauvéine et la Fuchsine, obtenues au moyen de l'aniline, d'où le nom de *couleurs d'aniline* donné communément à toutes les matières colorantes artificielles. L'étude théorique de ces composés a suivi d'assez loin leur exploitation technique. C'est MM. E. et O. Fischer qui ont précisé la structure et le mode de formation de la rosaniline, et montré qu'elle était en relation directe avec le triphénylméthane. Ces savants, en partant du triphénylméthane, ont pu arriver par voie de synthèse à la rosaniline.

Le triphénylméthane s'obtient par la réaction de Friedel et Crafts, avec le chloroforme et le benzène :

$$3C^6H^6 + CHCl^3 = 3HCl + CH\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases}$$

Ce carbure a été nitré ; le *trinitro-triphénylméthane*, par réduction a donné un dérivé triamidé, la *para-leucaniline :*

$$CH\begin{cases} C^6H^4.AzO^2 \\ C^6H^4.AzO^2 \\ C^6H^4.AzO^2 \end{cases} \rightarrow CH\begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$$

Trinitro-triphénylméthane. — Para-leucaniline.

Enfin celle-ci, oxydée par le chloranile, a fourni la *para-rosaniline :*

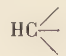
$$OH.C \begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$$

Para-rosaniline.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur les formules de constitution qu'il convient d'attribuer à la Fuchsine et aux corps analogues. Plusieurs modes de représentation ont été proposés, notamment par MM. Rosensthiel, Fischer, Nietzki, Weil. Nous adopterons dans notre exposé la manière de voir de M. Rosensthiel. Il va sans dire, d'ailleurs, que les faits observés sont indépendants de ces considérations théoriques.

Le triphénylméthane n'est pas la matière première de la préparation de ces matières colorantes, dont la plupart étaient du reste connues avant la découverte de ce carbure. On les obtient soit par *voie d'oxydation*, comme dans la préparation de la Fuchsine où c'est une amine méthylée, la para-toluidine, qui fournit le carbone méthanique; soit par *voie de condensation*, comme dans la préparation du Vert malachite, où c'est un corps appartenant généralement à la série grasse qui fournit ce carbone méthanique.

La para-rosaniline est le noyau primordial des colorants amidés dérivés du triphénylméthane. Les procédés d'obtention employés donnent naissance à des leucobases incolores, possédant le noyau



Par traitement avec un agent oxydant, tel que le bioxyde

de plomb, en présence d'un acide, on transforme la leucobase en *sel coloré :*

$$Cl-C\!\!<$$

Inversement l'action des réducteurs, tels que la poudre de zinc, ramène le produit à l'état de leucobase.

Les matières colorantes ainsi obtenues possèdent une affinité considérable pour les fibres animales et un pouvoir colorant énorme. Elles n'ont aucune affinité pour le coton non mordancé et ne peuvent s'y fixer que par l'intermédiaire d'un mordant acide tel que le tanin. Elles ont une réaction nettement basique. Par la sulfonation, c'est-à-dire le traitement à chaud par l'acide sulfurique concentré, elles acquièrent une réaction franchement acide, en même temps qu'elles deviennent plus solubles dans l'eau. C'est par ce moyen que Nicholson a pu solubiliser le Bleu de diphénylamine de MM. Girard et de Laire.

Les couleurs de rosaniline sont peu solides à la lumière. L'introduction de radicaux gras à la place des atomes d'hydrogène des groupements AzH^2 augmente cette sensibilité à la lumière; au contraire, la substitution de radicaux aromatiques la diminue.

Les couleurs sulfonées sont assez résistantes aux acides; les couleurs basiques résistent mieux au lavage.

Pour l'impression sur laine et sur soie, on emploie les couleurs acides; sur coton au contraire, on n'emploie que les colorants basiques, à l'état de laques tanniques dissoutes dans l'acide acétique et épaissies.

DÉRIVÉS AMINÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

FUCHSINE

$$Cl-C\begin{cases} \langle\ \ \rangle AzH^2 \\ \langle\ \ \rangle AzH^2 \\ \langle\ \ \rangle AzH^2 \\ \quad CH^3 \end{cases}$$

La Fuchsine se produit par oxydation d'un mélange équimoléculaire d'aniline, d'ortho- et de para-toluidine. Comme nous l'avons dit, c'est le groupe méthyle de la para-toluidine,

$$CH^3\langle\ \ \rangle AzH^2$$

qui fournit le carbone méthanique.

Cette oxydation s'effectue par deux procédés, soit au moyen de l'acide arsénique, soit par le nitrobenzène et le fer en présence d'acide chlorhydrique. C'est ce dernier procédé, imaginé par Coupier, qui tend à supplanter le premier. Celui-ci a, en effet, l'inconvénient de laisser comme résidu de l'acide arsénieux, dont il est difficile de se débarrasser.

Une *cuite* à l'acide arsénique s'opère avec 340 kilogrammes du mélange d'amines (*huile pour rouge*) et 570 kilogrammes d'acide arsénique. L'installation se compose en général de deux chaudières conjuguées, contenant chacune le chargement indiqué, munies d'un agitateur mécanique, d'un col de cygne se continuant par un serpentin, destiné à condenser les produits volatils qui se dégagent pendant la réaction. Les deux serpentins sont placés dans une même bâche où circule un courant d'eau

froide. Les chaudières sont chauffées à feu nu. La cuite dure de huit à neuf heures. Il se condense de l'eau, entraînant une certaine proportion d'amines (échappées d'aniline). La cuite terminée, on fait écouler la masse épaisse sur le sol dallé où elle se solidifie par le refroidissement.

L'appareil pour la cuite par le procédé Coupier est peu différent de celui-ci. La charge se compose de :

Huile pour rouge...........	320	kilogr.
Acide chlorhydrique.......	170	—
Nitrobenzène..............	200	—
Perchlorure de fer sec.....	8	—

C'est la réaction du chlorure ferreux sur l'acide chlorhydrique et le nitrobenzène qui fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation :

$$2C^6H^5.AzO^2 + 4FeCl^2 + 4HCl = 2Fe^2Cl^6 + H^2O + 2C^6H^6 + O^3$$

La réaction se passe vers 180-190°. On s'aperçoit qu'elle est achevée à ce qu'une tâte, traitée par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, n'abandonne plus d'amines.

La masse résultant de la cuite est traitée comme celle que fournit le procédé à l'acide arsénique. On commence par la concasser grossièrement et on l'épuise par l'eau bouillante. On filtre à travers un filtre à pression, et on envoie dans des cristallisoirs où on additionne d'acide chlorhydrique et de sel marin. Comme la Fuchsine est insoluble dans l'eau chargée de sel, elle se dépose à l'état cristallin sur les parois et le fond du cristallisoir. Ces cristaux constituent la *Fuchsine brute*. Les eaux-mères de la cristallisation, traitées par la chaux et le carbonate de soude, abandonnent une matière colorante connue sous le nom de *Cerise*, sur laquelle nous allons revenir.

On retrouve aussi là de l'aniline non entrée en réaction qu'on recueille par entraînement à la vapeur.

La *Fuchsine brute* renferme, à côte de la Fuchsine, des matières colorantes accessoires : *violaniline*, *mauvéine*, *chrysaniline*. On la redissout dans l'eau et on la fait bouillir sous pression avec du carbonate de soude; cette opération a pour effet de précipiter la violaniline et la mauvaniline. On filtre et on abandonne de nouveau à la cristallisation, après addition d'acide chlorhydrique et de sel marin. La Fuchsine se dépose au bout de quelques jours en beaux cristaux volumineux, tandis que la chrysaniline reste en solution. Les cristaux sont triés : les plus beaux sont livrés à la consommation; les plus petits, mal formés, sont employés à la fabrication de la rosaniline qui servira à préparer notamment des bleus.

Les eaux-mères de la première cristallisation sont traitées de manière à extraire la Fuchsine qu'elles contiennent encore. Les eaux-mères sont finalement précipitées par le carbonate de soude et la base précipitée est solubilisée par traitement à l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des matières colorantes qui portent le nom de *cerise*, *grenadine*, *grenat*, *géranium*, etc. Leurs nuances tirent d'autant plus sur le jaune qu'on a plus complètement extrait la Fuchsine.

Dans la chaudière d'extraction du cerise, reste un mélange de mauvaniline, de chrysaniline, de violaniline et d'autres matières colorantes brunes.

Ce mélange complexe est épuisé par l'acide chlorhydrique bouillant, dans une cuve en bois chauffée par un barboteur de vapeur. En filtrant et précipitant par le carbonate de soude, on obtient la *base du marron* qu'on filtre et qu'on dissout dans l'acide chlorhy-

drique. C'est la matière première de la fabrication de la Phosphine.

La Fuchsine se présente sous la forme de gros cristaux à reflets mordorés. Elle se dissout dans l'eau, surtout à chaud, en rouge vineux. C'est un colorant peu employé sur laine; elle sert surtout à teindre la soie, en bain acide ou en bain de savon, en rouge vineux très vif. Elle teint le coton mordancé au tanin. Les nuances sont plus solides à la lumière, au lavage et aux alcalis.

La *Rosaniline* correspondante,

$$HO-C\begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^3\begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases}$$

se prépare en traitant la solution bouillante de fuchsine par la soude caustique. La Rosaniline se précipite, on la passe au filtre-presse et on la sèche. Les eaux-mères de cette fabrication sont généralement employées ensuite pour la cristallisation de la fuchsine.

La rosaniline fraîchement préparée est incolore; mais elle ne tarde pas à se colorer sous l'influence des traces d'acides contenues dans l'atmosphère.

La *Fuchsine acide* ou *Fuchsine S* est obtenue par sulfonation de la rosaniline au moyen de l'acide sulfurique fumant. Sa formule est donc

$$OH-C\begin{cases} = \left[C^6H^3\begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H \end{cases}\right]^2 \\ - C^6H^2\begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

Elle est très employée pour la teinture de la laine sur

bain acide. Elle est plus solide à la lumière que la fuchsine ; par contre, elle ne résiste pas aux alcalis.

Signalons également, bien qu'elle ne semble pas s'être répandue dans la pratique, la *Para-fuchsine* de Meister Lucius et Bruning (D. R. P. 61146, 1891). Elle peut être obtenue en oxydant par l'acide arsénique un mélange d'aniline et de para-toluidine. C'est l'homologue inférieur de la fuchsine ordinaire :

$$Cl - C \begin{cases} C^6H^4 - AzH^2 \\ C^6H^4 - AzH^2 \\ C^6H^4 - AzH^2 \end{cases}$$

Si nous en parlons, c'est qu'elle a été préparée par une synthèse ingénieuse, au moyen de l'aldéhyde formique. L'aldéhyde formique se condense avec l'aniline en donnant l'*anhydro-formaniline :*

$$H.CHO + C^6H^5 - AzH^2 = H^2O + CH^2 = Az.C^6H^5.$$

Celle-ci se soude avec une molécule de chlorhydrate d'aniline, en donnant le *diamidodiphénylméthane*

$$CH^2 \begin{cases} C^6H^4 - AzH^2 \\ C^6H^4 - AzH^2 \end{cases}$$

lequel enfin, par condensation avec une nouvelle molécule d'aniline et oxydation donne la *Pararosaniline :*

$$OH - C \begin{cases} C^6H^4 - AzH^2 \\ C^6H^4 - AzH^2 \\ C^6H^4 - AzH^2 \end{cases}$$

Cette matière colorante a les mêmes propriétés tinctoriales que la fuchsine ; elle donne toutefois des nuances plus rouges.

VIOLET DE PARIS

(Violet de méthyle B, 2B, 3B, 300 XE, violet direct).

Cette belle matière colorante a été découverte en 1861, par M. Lauth. Le procédé de fabrication indiqué par ce savant est, aux détails près, celui qu'on suit encore aujourd'hui.

Le Violet de Paris est la *chlorhydrine du pentaméthyl-tripara-amido-triphényl-carbinol*, ou *rosaniline pentaméthylée :*

$$\mathrm{Cl-C}\begin{cases}\langle\;\rangle\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\\ \langle\;\rangle\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\\ \langle\;\rangle\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\end{cases}$$

En réalité, le produit commercial est un mélange de rosanilines tétra-, penta- et hexaméthylée. Il prend naissance dans l'oxydation de la diméthylaniline au moyen de sel, de sels de cuivre et de phénol. On employait autrefois un mélange de sel, de sels de cuivre, d'acide acétique et de chlorate de potasse. On incorporait le tout à du sable, on moulait le mélange en pains qu'on exposait dans des étuves chauffées et parcourues par un courant d'air.

Actuellement, l'oxydation se fait dans des tambours horizontaux mobiles autour de leur axe, munis d'agitateurs mécaniques et chauffés à la vapeur par un double fond. On charge, par exemple, pour un tambour :

175 kilogr. de sel marin pulvérisé.
10 — de sulfate de cuivre en poudre fine.
8 — de phénol.
2 litres d'eau.

On agite en chauffant, et on introduit

20 kilogr. de diméthylaniline.

La réaction s'accomplit entre 55-60° et dure environ huit heures. La masse pâteuse, coulée sur le sol de l'atelier, se prend en une masse dure,

Cette masse est d'abord traitée par un lait de chaux qui précipite ensemble la base du violet, de l'hydrate de cuivre et du sulfate de chaux. On filtre le tout, on met le précipité en suspension dans l'eau bouillante, et on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré. On filtre, on a une boue de sulfure de cuivre et de violet qu'on traite par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Le violet entre en solution, on le précipite par le sel comme on l'a fait pour la fuchsine. La couleur monte à la surface sous la forme d'une résine molle, mordorée, qu'on sépare facilement. On le purifie par une nouvelle dissolution suivie d'une précipitation par le sel. Par cette méthode, le rendement est de 85 à 87 p. 100 de la diméthylaniline employée.

Le Violet de Paris est très employé pour la teinture de la soie, de la laine, du cuir, de la pâte à papier, la fabrication des vernis et des encres. Il est très peu solide à la lumière.

Il teint le coton mordancé au tanin en nuances qui résistent assez bien au lavage.

En traitant le Violet de Paris dissous dans l'alcool par le chlorure de benzyle, on obtient le *Violet benzylé* (Lauth et Grimaux, 1887) :

$$Cl - C \begin{cases} C^6H^4.Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^2 - C^6H^5 \end{cases} \\ \left[C^6H^4.Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \right]^2 \end{cases}$$

qui teint la soie en nuances violettes plus bleues que le Violet de Paris, et un peu plus solides à la lumière.

En condensant l'aldéhyde formique avec la diméthylaniline, on est parvenu à préparer le *Violet hexaméthylé*

$$Cl-C\equiv\left[C^6H^4.Az\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\right]^3$$

(Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P., 26016, 27032, 27789, 1883). Ce colorant teint la laine, la soie et le coton mordancé au tanin en un beau violet bleu. Malheureusement les nuances sont extrêmement fugaces à la lumière, et il n'a pas réussi à détrôner le violet de Paris.

Il existe encore d'autres violets constitués par des rosanilines méthylées. Tels sont : le *Violet Hofmann R* (violet méthyle, violet à l'iode), obtenu par Hofmann, en 1862, par méthylation directe de la rosaniline, au moyen de l'iodure ou du chlorure de méthyle :

$$Cl-C\begin{matrix}\diagup \bigcirc \rangle AzH(CH^3)-CH^3\\ \diagdown\!\!\diagdown \left[\bigcirc \rangle AzH-CH^3\right]^2\end{matrix}$$

Il donne un violet plus rouge que les précédents. Son emploi est fort restreint. La Badische a préparé une rosaniline éthylée, le *Violet rouge extra*, et des rosanilines méthylées ou éthylées et sulfonées, le *Violet rouge 4RS* et le *Violet rouge 5RS*. Ce sont des colorants pour laine comme la fuchsine acide, ayant les mêmes propriétés, avec des nuances plus bleues.

Nous sommes forcé de passer rapidement sur des colorants à structure plus compliquée, tels que :

Le *Violet acide 4BN* de la Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P., 27789, 1883), méthylé, benzylé et sulfoné, qui résiste assez bien aux alcalis;

Le *Violet acide 6B* (Actienges. f. Anilinfab., D. R. P., 50782, 1889);

Le *Violet formyle S 4 B* (Cassella, D. R. P., 62339, 1890), méthylés, éthylés, benzylés et sulfonés, donnant un violet très bleuté se distinguant par une solidité relative à la lumière;

Le *Violet acide 6B* (Geigy, 1890);

Le *Violet acide 7B* (Badische), éthylés et sulfonés, analogues aux précédents;

Le *Violet alcalin* de la Badische (D. R. P., 27789, 1883)

$$OH - C \begin{cases} \left[C^6H^4 - Az \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right]^2 \\ C^6H^4 - Az \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^4SO^3Na \end{matrix} \end{cases}$$

est obtenu en condensant au moyen de l'oxychlorure de phosphore la méthyldiphénylamine avec la tétréthyldiamidobenzophénone, sulfonant et oxydant le leucodérivé obtenu. Le violet fourni sur laine, sur bain de borax, est très bleu, solide aux lavages et aux alcalis, relativement solide à la lumière;

Le *Violet acide 6 RN* (Badische, 1891), le *Violet acide 10 B* (Farbenfab. Bayer, 1891) sont également des couleurs sulfonées.

Nous venons de passer en revue une gamme de rouges et de violets. Le triphénylméthane fournit également des verts, dont le plus important est le vert malachite.

VERT MALACHITE

Découvert par M. Dœbner en 1878, c'est un sel (chlorhydrate, sulfate, oxalate, chlorozincate) du *tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol :*

HO — C < (C₆H₅) ; — C₆H₄ — Az < CH³ / CH ; — C₆H₄ — Az < CH³ / CH³

On le prépare en condensant la diméthylaniline avec l'aldéhyde benzoïque en présence d'un agent déshydratant : chlorure de zinc ou acide oxalique desséché. C'est le groupement aldéhydique de l'aldéhyde benzoïque,

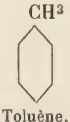
$$\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \!\! > C - C_6H_5$$

qui fournit ici le carbone méthanique.

L'aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères artificielle est préparée maintenant en grandes quantités en vue de la fabrication du vert malachite. On la dérive du toluène par le procédé indiqué autrefois par Grimaux et M. Lauth.

L'action du chlore sur le toluène fournit un mélange de deux composés chlorés, le *chlorure de benzyle* et le *chlorure de benzylidène :*

CH^3



Toluène.

$CH^2 Cl$



Chlorure de benzyle.

$CH Cl^2$



Chlorure de benzylidène.

L'un ou l'autre de ces produits peut être employé à la fabrication de l'aldéhyde benzoïque.

En partant du chlorure de benzyle, on soumet celui-ci à l'action oxydante d'une solution de chlorure de chaux :

$$C^6H^5.CH^2Cl + O = C^6H^5.CHO + HCl$$

L'acide chlorhydrique est absorbé par la chaux qui se trouve dans la solution de chlorure de chaux.

Si on part du chlorure de benzylidène, on le chauffe en présence d'eau avec de la chaux. On arrive au même résultat en chauffant le chlorure de benzylidène avec de l'eau à une température de 200°.

L'aldéhyde benzoïque est une huile incolore quand elle est fraîchement distillée, bouillant à 180°, possédant une odeur intense d'amandes amères.

Pour 100 kilogr. de diméthylaniline, on emploie 40 kilogr. d'aldéhyde benzoïque et 40 kilogr. de chlorure de zinc en poudre fine. Le tout est placé dans une chaudière chauffée à la vapeur par double fond et munie d'un agitateur mécanique. On chauffe pendant une journée à 60°, puis pendant une journée à 80° et enfin pendant une troisième journée à 100°. Ceci fait, on envoie la masse dans un appareil distillatoire, où on la soumet à l'action d'un courant de vapeur qui entraîne la diméthylaniline et l'aldéhyde non entrées en réaction. La leucobase se trouve à l'état pâteux ; on laisse écouler la solution aqueuse de chlorure de zinc et on lave à l'eau froide. La leucobase est alors portée dans les cuves d'oxydation où on la dissout dans l'eau chlorhydrique ; puis on traite cette solution par du bioxyde de plomb, en quantité déterminée par un essai préalable. La liqueur incolore devient vert

foncé. On élimine le plomb en le précipitant à l'état de sulfate par une solution de sulfate de soude, on filtre et enfin on précipite la matière colorante au moyen de chlorure de zinc et de sel marin. On la purifie d'avantage en la ramenant à l'état de base par précipitation à l'aide de l'ammoniaque. Enfin on redissout cette base dans un acide, généralement l'acide oxalique, et on fait cristalliser. Des résidus de fabrication, on extrait une base qui sert à la fabrication du *Bleu marine*, par mélange avec du violet.

Le Vert malachite du commerce, qui est le plus souvent l'oxalate, constitue de beaux cristaux lamellaires verts à reflets mordorés. Il se dissout facilement dans l'eau et colore la soie et le coton mordancé au tanin en vert. Il est peu solide à la lumière.

Le *Vert solide B* est le chlorure double ferrique; le *Vert Victoria*, le chloro-zincate; le *Vert nouveau GS*, le sulfate.

On a préparé ensuite le *Vert éthyle* (Bindschedler et Busch, 1879), homologue supérieur, obtenu avec la diéthylaniline. Les nuances sont plus jaunâtres que celles du Vert malachite, la solidité encore moindre, surtout au lavage.

Le *Vert acide B*, de la Badische Anilin- und Sodafabrik (1879), est l'homologue dibenzylé et sulfoné. Il teint la laine en vert, en bain acide; on l'emploie quelque peu en impression sur soie. Il est un peu plus solide à la lumière que le Vert malachite, mais ne résiste aucunement au lavage.

Le *Vert acide J* (Badische, 1879) et les *Verts de Guinée B* et *BV* (Actienges. f. Anilinfab., 1889), sont également des dérivés sulfoniques renfermant des groupements

éthyle et benzyle. Les nuances qu'ils fournissent sont jaunâtres.

Le *Vert solide extra bleuâtre* (Farbenfab. Bayer, D. R. P. 37067, 1885) teint la laine sur bain acide en vert bleuâtre. Il n'est pas sensible à l'action des alcalis.

BLEU PATENTÉ

(Bleu carmin surfin breveté.)

OH — C (— C_6H_4 — OH) (— C_6H_4 — $Az(CH^3)_2$) (— C_6H_4 — $Az(CH^3)_2$)

Meister Lucius et Bruning [D. R. P., 46384, 1888.]

Cette couleur intéressante, qui constitue le *tétraméthyl-di-paraamido-métaoxy-triphénycarbinol*, se prépare à partir de l'aldéhyde benzoïque métanitrée,

H—C(=O)—C_6H_4—AzO^2

qu'on condense à la manière ordinaire avec deux molécules de diméthylaniline. Il se forme un vert malachite nitré qu'on réduit, de façon à transformer le groupe AzO^2 en AzH^2. Celui-ci est ensuite diazoté et le diazoïque porté à l'ébullition avec l'eau, d'où résulte la formation de l'oxhydryle phénolique. Le colorant industriel est le sel de calcium du dérivé sulfoné du bleu. C'est une poudre bleu verdâtre, soluble dans l'eau, qui teint la laine et la soie et donne des nuances d'un vert bleu très pur, unissant facilement.

Il ne vire pas sous l'action des alcalis et est plus solide

à la lumière que le Vert malachite, mais il ne résiste pas au lavage. Malgré cela, on trouve avantage à l'employer à la place du carmin d'indigo.

La *sultone* du Bleu patenté, vendue sous le nom de *Cyanine B*, donne des nuances plus bleues.

Le *Bleu glacier*, de la Société pour l'industrie chimique de Bâle (D. R. P., 71 370, 1892), est obtenu en condensant avec l'aldéhyde benzoïque méta-dichlorée deux molécules de méthyl-ortho-toluidine ; sa formule est donc :

Cl
Cl
Cl—C
$>AzH.CH^3$
CH^3
$>AzH.CH^3$
CH^3

On le trouve à l'état de chlorozincate. C'est une poudre d'un bleu violacé, peu soluble dans l'eau, qui donne sur coton mordancé au tanin un bleu vert. Il résiste mieux au lavage que le Bleu patenté, mais est moins solide à la lumière et aux alcalis.

Le *Bleu cyanol* de Cassella (D. R. P., 73 717, 1891) est le dérivé sulfoné du produit de condensation de deux molécules d'éthyl-ortho-toluidine avec l'aldéhyde benzoïque méta-hydroxylée. Il donne sur laine et sur soie des nuances bleu verdâtre très pures, assez résistantes à la lumière et aux alcalis faibles.

D'autres couleurs ont été dérivées de l'aldéhyde benzoïque modifiée par des substitutions. Parmi celles-ci, il convient de citer :

Le *Bleu patenté A* (Meister Lucius et Bruning, D. R. P., 46384, 1888) :

$$OH - C \begin{array}{l} // \left[C^6H^4.Az \begin{array}{l} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown CH^2.C^6H^5 \end{array} \right]^2 \\ \diagdown C^6H^2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ - SO^3 \\ \diagdown SO^3 \end{array} \!\!\! \begin{array}{l} \\ \Big\rangle Ca \end{array} \end{array}$$

C'est le sel de calcium du dérivé disulfoné obtenu en condensant l'aldéhyde benzoïque méta-hydroxylée avec deux molécules d'éthylbenzylaniline. La base résultant de la condensation est oxydée, puis sulfonée à la manière ordinaire.

L'*Erioglaucine*, obtenue par M. Sandmeyer (D. R. P., 89397, 1896). C'est le sel ammoniacal du diéthyl-dibenzyl-diamidotriphénylcarbinol ortho-sulfoné :

$$OH - C \begin{array}{l} // \left[C^6H^4.Az \begin{array}{l} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown CH^2.C^6H^4.SO^3AzH^4 \end{array} \right]^2 \\ \diagdown C^6H^4.SO^3AzH^4 \end{array}$$

On la prépare en condensant l'aldéhyde benzoïque ortho-sulfonée avec l'éthylbenzylaniline sulfonée. C'est une magnifique matière colorante donnant des nuances d'un bleu vert.

BLEUS VICTORIA

En remplaçant dans les couleurs dérivées du triphénylméthane un noyau benzénique par un noyau naphtalénique, on a obtenu des bleus qui ont reçu d'intéressantes

applications. Ils sont dérivés de la tétraméthyl-diamido-benzophénone,

$$CO\langle\begin{matrix} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \end{matrix}$$

Celle-ci, condensée avec l'éthyl-α-naphtylamine, sous l'action de l'oxychlorure de phosphore, donne le *Bleu Victoria R :*

$$Cl - C\langle\begin{matrix} [C^6H^4 > Az(CH^3)^2]^2 \\ C^{10}H^6 > AzH - C^2H^5 \end{matrix}$$

(Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 27789, 1883). C'est une poudre bleue, soluble facilement dans l'eau chaude, teignant la laine et la soie, sur bain faiblement acide, en un bleu un peu violacé. Les nuances sont solides au foulon, mais fugaces à la lumière.

La condensation avec la phényl-α-naphtylamine a donné le *Bleu Victoria B* ; avec la méthyl-phényl-α-naphtylamine, le *Bleu Victoria 4R*. Ces couleurs teignent la laine en belles nuances bleues, solides au lavage et au foulon, peu solides à la lumière.

Avec la tétréthyl-diamidobenzophénone et la méthyl-phényl-α-naphtylamine, la même Société (D. R. P., 27789, 1883) a obtenu le *Bleu de nuit*,

$$Cl - C\langle\begin{matrix} [C^6H^4 > Az(C^2H^5)^2]^2 \\ C^{10}H^6 > AzH.C^6H^4 - CH^3 \end{matrix}$$

donnant sur laine et sur soie un bleu très pur et très intense, ne ternissant pas et conservant son éclat à la-

lumière artificielle ; malheureusement il laisse beaucoup à désirer au point de vue de la résistance à la lumière.

Le *Bleu Victoria B nouveau* (Farbenfab. Bayer, D. R. P., 69863, 1892) est préparé par condensation de la tétraméthyl-diamido-benzophénone avec la benzyl-α-naphtylamine et sulfonation du produit de condensation obtenu. Il donne un bleu plus rouge que le bleu Victoria B, unissant mieux sur laine, en bain faiblement acide.

Le *Vert pour laine S* (Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P., 31321) est obtenu en condensant avec la tétraméthyl-diamido-benzophénone le β naphtol, puis sulfonant le produit de condensation :

$$OH-C\begin{cases} = \left[C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.\right]^2 \\ -C^{10}H^5\left\langle\begin{matrix}OH\\SO^3Na\end{matrix}\right. \end{cases}$$

Enfin nous trouvons les bleus dérivés de la diphénylamine, qui sont des *rosanilines phénylées*.

BLEUS DE DIPHÉNYLAMINE.

Le plus ancien est le *Bleu à l'alcool* de MM. Girard et de Laire (1866) :

$$Cl-C\begin{cases} = \left[C^6H^3(CH^3)>AzH-C^6H^5\right]^2 \\ -C^6H^4>AzH-C^6H^5 \end{cases}$$

On l'a d'abord préparé en chauffant la fuchsine avec de l'aniline à 180°, en présence d'acide benzoïque ou d'acétate de soude.

Il porte aussi le nom de *Bleu d'aniline*.

On peut préparer son homologue inférieur en chauffant de la même façon la para-fuchsine avec l'aniline. On obtient alors le *Bleu de diphénylamine :*

$$Cl-C \begin{cases} C_6H_4 \cdot AzH.C^6H^5 \\ C_6H_4 \cdot AzH.C^6H^5 \\ C_6H_4 \cdot AzH.C^6H^5 \end{cases}$$

Ce dernier colorant donne des nuances plus franchement bleues que le précédent. On le prépare le mieux en partant de la diphénylamine, qu'on chauffe soit avec du sesquichlorure de carbone, soit avec de l'acide oxalique.

Ces bleus se présentent sous la forme de poudres mordorées, insolubles dans l'eau. On les emploie en teinture sur bain de savon coupé. Les nuances sur soie sont bleues ; elles résistent bien au savonnage, mais sont peu solides à la lumière.

Par la sulfonation, ces colorants donnent des produits solubles dans l'eau, dénommés *Bleu alcalin* ou *Bleu Nicholson* (dérivé du bleu d'aniline), et *Bleu alcalin D* (dérivé du bleu de diphénylamine).

Ces bleus sulfonés teignent la laine et la soie en bain alcalin. La fibre sort du bain incolore, le bleu se développe par avivage. La solidité à la lumière est supérieure à celle des bleus à l'alcool.

Dans ces couleurs, un seul noyau benzénique se trouve sulfoné. Par action d'un acide sulfurique plus concentré, à plus haute température, on a préparé, dès 1862, des bleus disulfonés, qui portent les noms de *Bleu de Bavière DSJ* et de *Bleu pour soie*. Ce dernier renferme en outre des dérivés trisulfonés. La sulfonation augmente la solidité à la lumière.

Le *Bleu de Bavière DBF* et le *Bleu à l'eau 6 B* sont des bleus de diphénylamine trisulfonés.

Enfin, le *Bleu Helvétie* (Geigy, D. R. P., décembre 1892) a été obtenu en condensant avec l'aldéhyde formique deux molécules de sulfo-diphénylamine :

$$OH.C{=}\left[\left<\bigcirc\right>AzH-C^6H^4-SO^3H\right]$$

C'est une poudre cristalline à reflets verts, qui teint la soie et le coton en nuances bleues d'une grande pureté, solides à la lumière, mais sensibles au lavage et aux alcalis.

DÉRIVÉS PHÉNOLIQUES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Ces couleurs dérivent du *triphénylméthane parahydroxylé* (sous la forme de carbinol) :

$$OH-C\begin{cases}C^6H^4-OH\\C^6H^4-OH\\C^6H^4-OH\end{cases}$$

Comme MM. Seyewetz et Sisley, nous désignons ce produit sous le nom de *Para-aurine*, par analogie avec la *Para-rosaniline :* l'*Aurine*, analogue à la *Rosaniline*, aura la formule

$$OH.C\begin{cases}C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}\\C^6H^4-OH\\C^6H^4-OH\end{cases}$$

Les formules que nous écrivons sont celles qu'a proposées M. Rosensthiel. Pour M. Nietzki, la matière colorante est, non pas le trioxytriphénylcarbinol, mais son anhydride, sous la *forme quinonique :*

$$O=C^6H^4=C\begin{cases}C^6H^4-OH\\C^6H^4-OH\end{cases}$$

L'*Aurine* a été découverte par Persoz en 1859. Elle s'obtient en chauffant le phénol avec de l'acide oxalique desséché et de l'acide sulfurique, à 100-110°. On l'obtient aussi, d'après M. Nencki, en chauffant à 120°, 10 parties d'acide formique, 30 parties de phénol et 40 parties de chlorure de zinc.

Elle a un caractère acide, d'où le nom d'*acide rosolique* qu'on lui donne également. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau; la solution est rouge orangé. Les acides la précipitent de ces solutions.

L'Aurine et ses dérivés n'ont guère reçu d'applications dans la teinture, car leur pouvoir tinctorial est faible et leur stabilité laisse beaucoup à désirer.

La *Coralline* est le produit brut de l'action de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique sur le phénol impur, contenant des crésols.

La *Péonine* est le produit obtenu en chauffant la coralline avec l'ammoniaque à 120°.

Ces produits teignent la laine et la soie en orangé. Mais ils ne sont un peu appliqués qu'en impression et pour la fabrication des papiers peints. Ils ne résistent ni aux acides, ni à la lumière.

En introduisant des groupements carboxyliques, CO^2H, dans la molécule de ces dérivés, on est arrivé à produire des colorants plus intéressants, teignant les mordants métalliques, qui ont trouvé quelques applications en impression.

Le *Violet au chrome* (Geigy, D. R. P., 49970, 1889) :

OH
CO^2Na
OH — C
OH
CO^2Na
OH
CO^2Na

est obtenu en faisant agir le nitrite de soude sur une solution d'acide salicylique dans l'alcool méthylique, en présence d'aldéhyde formique et d'acide sulfurique.

C'est généralement une pâte violacée à reflets verts, soluble dans l'eau, qui teint la laine chromée en violet rougeâtre. Elle s'emploie aussi en impression sur coton. La résistance au lavage et au foulon est suffisante ; la solidité à la lumière l'est moins.

Le *Bleu au chrome* (Farbenfab. Bayer, D. R. P., 67 429) renferme la molécule de l'acide naphtoïque

$$C_{10}H_5(CO^2Na)(OH)$$

et est obtenu par la condensation de cet acide avec l'*hydrol* résultant de la réduction de la tétraméthyl-diamidobenzophénone.

Il teint les mordants de chrome en bleu indigo, est assez solide aux alcalis, peu à la lumière.

PHTALÉINES

La classe des Phtaléines, dont le premier représentant a été découvert en 1871 par M. A. von Baeyer, tire son nom de l'*anhydride phtalique*,

$$C^6H^4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle O$$

d'où dérivent ces colorants par condensation soit avec les phénols, soit avec les amines, soit enfin avec les amidophénols. Les Phtaléines possèdent des colorations d'un magnifique éclat et ont reçu d'importantes applications.

L'acide phtalique étant la matière première principale de la fabrication de ces couleurs, nous devons lui consacrer quelques lignes.

Fabrication de l'acide phtalique. — L'acide orthophtalique, acide bibasique correspondant au benzène, s'obtient à partir du naphtalène :

Naphtalène. Acide phtalique. (CO^2H, CO^2H)

Jusqu'à ces dernières années, on n'a pu obtenir cette rupture d'un des anneaux du naphtalène qu'en s'adressant au dérivé tétrachloré de celui-ci, $C^{10} H^8 Cl^4$. Ce tétrachlorure de naphtalène, oxydé convenablement par l'acide nitrique, par une ébullition prolongée pendant plusieurs jours, se transforme en acide phtalique. Par ce procédé, on n'arrive à obtenir que 14 à 15 kilogrammes d'anhydride phtalique pour 50 kilogrammes de naphtalène.

Au cours de leurs recherches sur la synthèse de l'indigotine, les chimistes de la Badische Anilin- und Sodafabrik ont découvert un procédé de fabrication de l'acide phtalique par oxydation directe du naphtalène au moyen de l'anhydride sulfurique. Ce procédé, qui sera décrit au chapitre de l'Indigo synthétique, fournit l'acide phtalique à un prix très bas.

Chauffé en présence d'acide sulfurique concentré vers 200°, l'acide phtalique ou le phtalate de sodium perd une molécule d'eau et se transforme en anhydride phtalique,

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$$

qu'on purifie par sublimation. C'est de cet anhydride qu'on part pour préparer les phtaléines.

On a démontré que la molécule des phtaléines n'était pas symétrique, mais dissymétrique. Ainsi, pour la plus simple des phtaléines, celle du phénol ordinaire, c'est la formule II qui doit être adoptée, à l'exclusion de la formule plus simple I :

$$C^6H^4\Big\langle{CO - C^6H^4 - OH \atop CO - C^6H^4 - OH} \qquad \text{I}$$

$$C^6H^4\Big\langle{C\Big\langle{C^6H^4 - OH \atop C^6H^4 - OH} \atop CO} \Big\rangle O \qquad \text{II}$$

C'est l'adoption de cette formule qui permet de faire entrer ces composés dans la famille du triphénylméthane.

La réaction qui donne naissance à la phtaléine s'écrira donc :

$$C^6H^4\Big\langle{CO \atop CO}\Big\rangle O + 2C^6H^5.OH = C^6H^4\Big\langle{C\Big\langle{C^6H^4 - OH \atop C^6H^4 - OH} \atop CO}\Big\rangle O + 2H^2O$$

Anhydride phtalique. — Phtaléine.

La phtaléine du phénol n'a pas d'application en teinture. Elle est d'une extrême sensibilité aux acides, ce qui la fait employer comme indicateur. Les solutions alcalines sont violettes, les acides les décolorent.

FLUORESCÉINE

En condensant avec l'anhydride phtalique non plus le phénol mais la résorcine, on a obtenu la Fluorescéine :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - C\Big\langle{C^6H^3.OH \atop C^6H^3.OH}\Big\rangle O \\ \diagdown \qquad \quad | \\ \quad CO - O \end{array}$$

Celle-ci, sous la forme de sel de sodium, est quelquefois employée sous les noms d'*Uranine*, de *Jaune de fleurs D H*. Elle donne sur soie des nuances jaunes avec fluorescence verte, très sensibles aux acides et à la lumière.

Si la Fluorescéine est peu importante comme matière colorante, ses dérivés bromés et iodés le sont davantage.

ÉOSINE

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} C^6HBr^2=O \\ \quad\rangle O \\ C^6HBr^2ONa \end{array}\right. \\ COOH \end{array}\right.$$

Caro, [*D. chem.* G., **8**, 62]

(Formule quinonique de M. Bernthsen.)

C'est le produit tétrabromé qu'on obtient en faisant agir le brome sur la fluorescéine. Cette bromuration s'opère en présence d'alcool. On ajoute le brome à la fluorescéine dissoute dans l'alcool. Quand tout le brome a été introduit, on ajoute une solution aqueuse de chlorate de potasse, on ferme l'appareil et on abandonne la réaction à elle-même. De cette opération résulte une poudre rouge-brique qui, à l'état de sel de sodium, d'ammonium ou de potassium, constitue l'*Éosine* ou *Rouge de fleurs D H*. Le *dérivé dibromé* de la fluorescéine porte le nom d'*Orangé d'éosine*.

Ce sont des poudres rouge-brique, solubles dans l'eau en rouge avec fluorescence jaune.

Elles teignent la soie sur bain acide en rouge-feu, avec dichroïsme jaune. Les nuances obtenues sont très fugaces à la lumière et disparaissent par l'action des acides forts.

L'éosine, traitée par l'iodure ou le bromure d'éthyle, ou par l'éthylsulfate de potassium, se transforme en un

dérivé éthylé, la *Primerose*. L'éosine méthylée porte le nom de *Mandarine*. Ces composés sont insolubles dans l'eau. Ils donnent sur soie des cerises fluorescents, très instables également à la lumière.

Les fluorescéines iodées, chlorobromées et chloroiodées ont été découvertes par M. Nœlting. Ce sont de superbes matières colorantes.

L'*Erythrosine* est la fluorescéine *tétra-iodée;* la *Pyrosine J*, un mélange de fluorescéines *diiodée* et *tétra-iodée*. Les nuances qu'elles fournissent sur soie sont plus bleutées que les précédentes. Mais la solidité à la lumière est toujours nulle.

L'introduction d'atomes de chlore dans la molécule de ces colorants leur donne plus de stabilité à la lumière. Tel est le cas de la *Phloxine*, obtenue en bromant la dichlorofluorescéine dérivée de l'acide dichlorophtalique;

De la *Phloxine T A*, dérivé bromé de la tétrachlorofluorescéine ;

De la *Cyanosine B*, Phloxine méthylée.

Le *Rose Bengale* est obtenu par action de l'iode sur la dichlorofluorescéine ;

Le *Rose Bengale B*, par action de l'iode sur la tétrachlorofluorescéine.

Ces deux dernières matières donnent sur soie des nuances rouges très bleutées, non fluorescentes.

La *Cyclamine* contient du soufre :

$$\begin{array}{c} C^6HI^2.OK < \overset{S}{\underset{C}{}} > C^6HI^2.OK \\ C^6SCl^2 < \underset{CO}{} > O \end{array}$$

elle résulte de l'action de l'iode sur la thio-chlorofluorescéine.

La *Thiocyanosine* est l'éther éthylique de la Cyclamine. Elle est analogue à la Cyanosine, mais donne des nuances plus violacées.

D'une manière générale, les Éosines sont sans emploi sur laine. On peut les appliquer sur coton en teignant directement sur bain de sel marin, ou encore après mordançage en huile pour rouge turc et alun ou en acétate de plomb ; mais les teintures ainsi obtenues sont sans intérêt à cause de leur manque complet de solidité.

Les teintures sur soie ont un éclat magnifique, mais sont très sensibles à l'action de la lumière et des acides forts. Ces derniers mettent l'acide du colorant en liberté.

On emploie les Éosines pour la teinture de la pâte à papier. Elles sont également très employées pour l'impression du papier peint, à l'état de laques plombiques ou aluminiques. L'éosine sert encore fréquemment pour falsifier le vermillon.

D'autres dérivés de la Fluorescéine ont été mis dans le commerce, mais leur emploi ne s'est pas répandu et nous ne les signalons que pour mémoire. Ce sont :

La *Chrysoline*, sel de sodium de la monobenzylfluorescéine ;

L'*Auréoline* dont la constitution est inconnue ;

La *Rubéosine ;*

La *Safrosine*, la *Lutécienne* et l'*Aurotine*, qui sont des dérivés nitrés ;

Le *Saumon* (Soc. mat. colorantes de Saint-Denis), obtenu par action de l'ammoniaque en vase clos sur la fluorescéine, puis éthérification.

Cependant M. Reverdin, en 1886 [*D. chem. G.*, **30**, 332] a obtenu, par l'action de l'ammoniaque à la température ordinaire, sur la dinitrofluorescéine, une matière colorante

jaune qui teint la laine sur bain acide en un jaune pur analogue à la Tartrazine, moins solide à la lumière que celle-ci, mais plus solide que les nitrofluorescéines.

GALLÉINE

C'est la plus anciennement connue des Phtaléines. Elle a été découverte en 1871 par M. Ad. von Baeyer. Elle résulte de la condensation du pyrogallol ou de l'acide gallique avec l'anhydride phtalique. Sa formule est donc

OH
C^6H^2 — O
O
C — C^6H^2 — O
C^6H^4 — CO—O — OH

La condensation s'effectue par fusion dans une chaudière en fonte chauffée au bain d'huile, entre 180 et 195°. La galléine est soluble à chaud dans l'eau ; la solution violette teint les fibres mordancées au chrome en violet rabattu. Les nuances sont solides aux alcalis, assez solides au savonnage et à la lumière.

La galléine n'est pas très importante, mais son dérivé, la *Céruléine*, est largement employé en impression.

CÉRULÉINE

(Vert d'alizarine, vert d'anthracène.)

La Céruléine est un produit de condensation de la galléine. Elle prend naissance lorsqu'on chauffe celle-ci à haute température avec de l'acide sulfurique concentré. C'est une pâte noirâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle est peu employée à cet état. On emploie la

Céruléine S, dérivé bisulfitique qu'on obtient en faisant digérer la Céruléine avec une solution de bisulfite de soude. On a alors une poudre noire, peu soluble dans l'eau, même à chaud, qu'on emploie en impression pour obtenir des nuances vert-olive sur fibre mordancée en chrome ou en alumine. Les nuances chromées sont très solides aux acides, aux alcalis et à la lumière.

RHODAMINES

Les couleurs de résorcine dont il vient d'être parlé ont été pour ainsi dire abandonnées depuis l'apparition des *Rhodamines*, qui présentent un éclat sans égal et une solidité bien supérieure à celle des Éosines. Ces colorants résultent de la condensation de l'anhydride phtalique avec les *amidophénols*. Ainsi, avec le méta-amido-phénol éthylé, on obtient la *Rhodamine B* :

$$C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 2 \left[C^6H^4 \begin{matrix} OH \\ Az(C^2H^5)^2 \end{matrix} \right] =$$

$$H^2O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C \begin{matrix} C^6H^3\text{-}Az(C^2H^5)^2 \\ > O \\ C^6H^3\text{-}Az(C^2H^5)^2 \end{matrix} \\ | \\ O \\ | \\ CO \end{matrix} \right.$$

C'est là la réaction originelle, découverte par M. Ceresole.

Comme on le voit, les rhodamines, à l'inverse des phtaléines précédentes, jouissent de propriétés basiques.

Les matières premières pour la préparation des Rhodamines sont l'anhydride phtalique, l'anhydride succinique et les dérivés alcoylés du méta-amidophénol,

$$C^6H^4 \begin{matrix} OH \\ AzH^2 \end{matrix} \quad \text{(noyau benzénique : OH, AzH}^2\text{ en méta)}$$

Donnons par exemple un mode opératoire pour l'obtention du *diéthyl-méta-amidophénol :*

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\Az(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$$

On part de la diéthylaniline que l'on sulfone. On emploie pour 10 kilogrammes d'amine 70 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 33 °/₀ d'anhydride. On maintient la température à 40-50° jusqu'à ce qu'une prise d'essai soit soluble complètement dans l'eau alcaline. Alors on verse dans l'eau et on se débarrasse de l'acide sulfurique en excès en passant par le sel de calcium. Par action du carbonate de soude, on transforme ensuite ce dernier en sel de soude. Ce sel de soude bien desséché est fondu avec la soude caustique à 270°, dans une chaudière en fonte. Quand la fusion est terminée, on introduit la masse par petites portions dans l'eau acidulée. Le diéthylamidophénol se sépare sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier. On le sépare et, pour le purifier, on le distille dans le vide, dans une atmosphère d'acide carbonique. Il distille vers 280°.

Le *diméthyl-méta-amidophénol* peut s'obtenir d'une manière analogue à partir de la diméthylaniline. C'est un corps également cristallisé, fusible à 83-85°, bouillant à 265-268°.

Les Rhodamines teignent la soie et la laine et unissent très facilement. Elles donnent de très bons résultats en impression. Les nuances résistent bien aux acides, suffisamment bien à la lumière. Le coton mordancé au tanin et à l'émétique se teint également bien.

La *Rhodamine B* (Ceresole, D. R. P., 44002, 1887) dont la formule a été écrite plus haut se prépare en fondant à

180° le diéthyl-méta-amidophénol avec l'anhydride phtalique. D'autres modes de préparation ont été indiqués (D. R. P, 48 367, 1888. — D. R. P., 85 931, 1895), qui donnent de meilleurs rendements.

C'est une poudre cristalline mordorée, soluble en rouge vineux dans l'eau ; la solution présente une fluorescence jaune intense. La soie et la laine se teignent en un rose magnifique qui présente la même fluorescence que la solution. Le coton mordancé au tanin et à l'émétique se teint en un rouge violacé sans fluorescence ; au contraire, les teintures sur coton huilé sont fluorescentes. C'est pourquoi on emploie souvent la Rhodamine à l'avivage du coton teint en Alizarine.

La *Rhodamine G* possède un groupement C^2H^5 de moins que la précédente. On le lui enlève par saponification partielle. On obtient ainsi une poudre cristalline bronzée, dont les solutions et les teintures sur laine et sur soie présentent une fluorescence jaune plus accentuée que celle de la Rhodamine B. La solidité à la lumière est plus grande que celle de la marque B.

L'*Anisoline* est l'éther éthylique de la Rhodamine B. Pour la préparer, on transforme la Rhodamine B, qui est un chlorhydrate, en sel de potassium, et on la chauffe avec de l'alcool et du chlorure d'éthyle (Gilliard, Monnet et Cartier, brevet fr. 216 407, 1891. — Badische Anilin- und Sodafabrik D. R. P., 223 341, 1892). Cette Anisoline est une poudre cristalline bronzée, qui donne sur soie des nuances plus bleues que la Rhodamine B. La fluorescence est moins marquée.

Si, au lieu de traiter la Rhodamine B par le chlorure d'éthyle, on emploie le chlorure de benzyle, on obtient la *Benzylanisoline* qui donne des nuances plus violacées.

Les Anisolines ont la propriété de teindre le coton non mordancé.

La *Rhodamine S* (Badische, Ind. Chim. Bâle, Bayer, 1888) est une *succinéine ;* elle dérive non plus de l'anhydride phtalique, mais de l'*anhydride succinique*

$$\begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix} \Big> O$$

Elle teint directement le coton sur bain acide ou bain de sel en rose; le coton mordancé au tanin est teint en rouge vineux.

La *Violamine R* (Meister Lucius et Bruning, D. R. P., 53380, 1889) résulte du chauffage de l'ortho-anisidine avec le chlorure de fluorescéine et du chlorure de zinc. Le produit est ensuite sulfoné. On obtient ainsi une poudre rouge violacé, qui colore l'eau en rouge fuchsine. Elle teint la laine et la soie sur bain acide en violet rouge. Les nuances sont résistantes à la lumière et au savonnage.

Enfin la *Rhodamine 6G extra* (Badische, D. R. P., 71490, 1892) s'obtient en éthérifiant la diéthylrhodamine (dérivée du monoéthyl-amidophénol) par l'alcool et l'acide chlorhydrique. C'est une poudre rouge cristalline, qui se dissout dans l'eau en rouge orangé. La solution possède une magnifique fluorescence jaune orange, qu'elle communique à la soie et à la laine, ainsi qu'au coton huilé, ou mordancé en plomb ou en alumine. Les teintures résistent bien aux alcalis et aux acides, mais sont moins solides à la lumière que celles de la Rhodamine G.

HUITIÈME FAMILLE. — COULEURS DÉRIVÉES DE LA QUINONE-IMIDE

Groupes chromophores :

Az—
||
(hexagone)
||
O

et

Az—
||
(hexagone)
||
AzH

En adoptant les formules de M. Nietzki; on écrira la quinone et la quinone-imide de la façon suivante :

O
||
(hexagone)
||
O
Quinone.

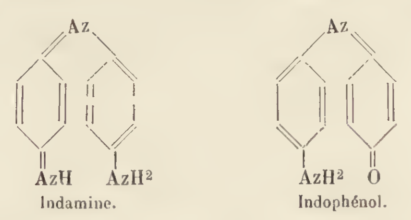
O
||
(hexagone)
||
AzH
Quinone-imide.

Les colorants dont nous allons parler sont des dérivés de cette quinone-imide. Il convient de faire dans cette famille un certain nombre de groupes comme l'ont fait MM. Seyewetz et Sisley :

1° Indamines et indophénols;
2° Thiazines et thiazones ;
3° Oxazines et oxazones;
4° Azines.

1° INDAMINES ET INDOPHÉNOLS

Ces colorants sont peu nombreux. Ils possèdent des formules générales dérivées des suivantes :



Indamine. Indophénol.

Leur formation fut observée pour la première fois en 1877, par M. Nietzki.

Les indamines prennent naissance quand on oxyde une para-diamine en présence d'une monoamine, ou par oxydation des dérivés amidés de la diphénylamine, ou par l'action des amines para-nitrosées sur les monamines. Les colorants ainsi obtenus n'ont qu'un intérêt théorique. Le *Bleu de phénylène*, le *Bleu de toluylène*, le *Vert de Bindschedler*, le *Bleu phénylène* sont des colorants très instables, sans aucune résistance aux acides. Ils servent seulement de matières premières pour la préparation des couleurs de la famille des oxazines et des oxazones.

Par contre, l'*Indophénol* de l'α naphtol a reçu des applications tinctoriales et mérite quelque attention.

INDOPHÉNOL

Découvert par MM. Kœchlin et Witt (D. R. P. 15915, 1881), ce produit résulte de l'action du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur l'α-naphtol en solution alca-

line, en présence d'un réducteur, qui est la poudre de zinc.

On peut également le préparer en soumettant à l'action d'un oxydant un mélange de diméthyl-para-phénylènediamine et d'α naphtol. Ce dernier mode d'obtention rend compte aisément de la formation du produit :

AzH²

CH³ / CH³ > Az + OH

Diméthyl-para-phénylène diamine. α Naphtol.

Az

CH³ / CH³ > Az O

La nitroso-diméthylaniline, qui est la matière première de la fabrication de l'indophénol, s'obtient au moyen du nitrite de soude et du chlorhydrate de diméthylaniline. On opère comme pour une diazotation. Comme la diméthylaniline ne renferme pas de groupe Az H² libre, il y a, non pas diazotation, mais fixation d'un groupe AzO en para :

Az < CH³ / CH³ + $AzO^2H = H^2O$ + AzO ... Az < CH³ / CH³

Diméthylaniline. Nitroso-diméthylaniline.

Le chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline est dissous dans l'eau (1 000 litres d'eau pour 10 kilogrammes de chlorhydrate) ; on chauffe vers 50° et on ajoute par petites portions 10 kilogrammes de zinc en poudre. On filtre et on obtient une solution de chlorhydrate de diméthyl-paraphénylène-diamine qui a pris naissance dans la réduction. On y ajoute une solution de 12 kilogrammes d'α-naphtol, 12 kilogrammes de lessive de soude (D=1,29), 10 kilogrammes de bichromate de potasse. Lorsque les liqueurs sont intimement mélangées, on ajoute de l'acide acétique étendu jusqu'à réaction faiblement acide ; la matière colorante se précipite. On la filtre, on la lave et on la sèche. C'est une poudre bronzée, très peu soluble dans l'eau.

La maison Durand et Huguenin a appliqué l'indophénol à la teinture et à l'impression du coton, à la place de l'indigo. On met alors à profit sa propriété de se réduire à l'état de dérivé incolore, comme le fait l'indigotine. Cette réduction s'opère *à la cuve*, comme pour l'indigo. On trouve également dans le commerce la leucobase à l'état de pâte pour l'impression du coton (*Bleu Java*). Cette pâte est imprimée sur le tissu, puis on vaporise et on oxyde par un passage en bain de bichromate. Pour teindre, on monte une cuve, généralement à l'hydrosulfite de soude, on y manœuvre la fibre qui se charge de leuco-dérivé. On oxyde ensuite par un passage en bain de bichromate qui ramène le dérivé incolore à l'état de dérivé coloré.

Les teintures ainsi obtenues sont très solides au savon et aux alcalis. Elles sont également résistantes à la lumière, moins cependant que celles obtenues avec l'indigo. Mais la solidité aux acides laisse beaucoup à désirer, ce qui a empêché le développement de l'emploi de l'indo-

phénol. Le plus souvent on le combine à l'indigo. On monte alors une *cuve mixte.*

2° THIAZINES ET THIAZONES

La première des couleurs de ce groupe a été découverte en 1876 par M. Ch. Lauth qui, en faisant réagir sur le chlorhydrate de para-phénylène-diamine le perchlorure de fer et l'hydrogène sulfuré, obtint une matière colorante violette, la *Thionine* ou *Violet de Lauth :*

$$Az \begin{array}{l} \nearrow C^6H^3 = AzH \\ \quad\quad > S \\ \searrow C^6H^3 - AzH^2 \end{array}$$

Cette matière ne reçut pas d'applications; mais son dérivé tétraméthylé, le *Bleu méthylène*, est très important.

Les thiazines et les thiazones sont des indamines ou des indophénols dans lesquels un atome de soufre réunit les deux noyaux aromatiques en ortho par rapport à l'azote de la diphénylamine. Les formules de structure suivantes, des plus simples de ces composés, mettent en évidence leur rapports :

Az — AzH — AzH²

Indamine.
(Bleu phénylène.)

Az — AzH — S — AzH²

Thiazine.
(Violet de Lauth.)

Az — O — AzH²

Indophénol
le plus simple.

Az — O — S — AzH²

Thiazone.
(Thionoline.)

Le groupe des Thiazines renferme un certain nombre de colorants très intéressants.

BLEU MÉTHYLÈNE

Découvert par M. Caro en 1877, le Bleu méthylène est une des meilleures couleurs pour coton. C'est le chlorhydrate ou le chlorozincate de la tétraméthylthionine :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2 \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!Az = C^6H^3\begin{matrix} \diagup Az \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{matrix}C^6H^3-Az(CH^3)^2$$

On a d'abord préparé ce colorant en faisant agir l'hydrogène sulfuré et le chlorure ferrique sur la diméthyl-para-phénylène-diamine. C'est l'application de la réaction de M. Lauth. Mais on n'opère plus ainsi, et on emploie comme agent de sulfuration l'hyposulfite de soude, indiqué par M. Ulrich en 1885 [Meister Lucius et Bruning, D. R. P., 38573].

La fabrication s'effectue en plusieurs phases. Dans une première phase, on fait agir l'hyposulfite de soude sur la nitroso-diméthylaniline, formant ainsi un *acide thiosulfonique :*

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup Az(CH^3)^2 \\ \diagdown AzO\end{matrix} + SO^2\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown SNa\end{matrix} = C^6H^3\begin{matrix}\diagup Az(CH^3)^2 \\ -S-SO^3Na \\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + NaOH$$

Nitroso-diméthyl-aniline. Hyposulfite de soude. Acide thiosulfonique.

Ensuite, cet acide thiosulfonique, par action de la

diméthylanilino en présence d'un oxydant, est transformé en *indamine thiosulfonique*

$$C^6H^3\begin{cases} Az(CH^3)^2 \\ S-SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases} + C^6H^5\text{-}Az(CH^3)^2 + O^2$$

$$= Az \begin{cases} C^6H^3 \begin{cases} Az(CH^3)^2 \\ S-SO^3Na \\ \quad | \end{cases} \\ C^6H^4 = Az = (CH^3)^2 \end{cases} + 2H^2O$$

Indamine thiosulfonique.

Cette indamine thiosulfonique, portée à l'ébullition en présence de chlorure de zinc, donne la *leucobase* du bleu, qu'on transforme enfin en matière colorante par oxydation.

On commence par préparer la nitroso-diméthylaniline, et on opère en solution concentrée de telle façon qu'elle se dépose à l'état de poudre cristalline. On l'essore, on la presse et on la dissout dans l'eau (2000 litres d'eau pour le dérivé nitrosé provenant de 12 kilogrammes de diméthylaniline). A cette solution, on ajoute 22 kilogrammes de diméthylaniline à l'état de chlorhydrate, 54 kilogrammes de chlorure de zinc et 25 kilogrammes d'hyposulfite de sodium. On chauffe pendant une heure à 90° environ. Bien que la liqueur soit acide, l'hyposulfite de soude ne se décompose pas : il ne se produit pas de dépôt de soufre. Cela tient à la formation de la combinaison de diméthylaniline et d'hyposulfite de soude. Ensuite, on ajoute 10 kilogrammes de bichromate de potasse et on fait bouillir pendant deux heures. Il se dépose une laque chromique qu'on décompose par 28 kilogrammes d'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide sulfureux. Quand ce

gaz est complètement éliminé, on refroidit la liqueur vers 4-5° ; puis on ajoute 18 kilogrammes de bichromate de potasse en solution concentrée. Le bleu méthylène est alors formé, on le précipite par addition de sel marin, on l'essore et on le sèche à 40-50°.

Il existe plusieurs marques de Bleu méthylène : *B,4B, B4E,MSZI,BG*. Ce sont des poudres cristallines bronzées ou vertes, solubles dans l'eau.

Le Bleu méthylène a peu d'affinité pour les fibres animales. Il est surtout employé à la teinture du coton mordancé au tanin. Les nuances claires sont verdâtres ; les nuances foncées, bleu marine. Il sert pour le remontage des couleurs diamines et pour l'impression des cotonnades. Il résiste aux rongeants.

Sur coton, il résiste convenablement aux divers agents d'altération : lumière, acides, alcalis.

Le Bleu méthylène et les thiazines sont doués de propriétés toxiques. On l'a employé à l'état de chlorydrate pur comme antiseptique pour le traitement de diverses affections de la peau.

Sous le nom de *Bleu BX*, on l'emploie en micrographie pour diverses préparations.

En traitant les solutions de Bleu méthylène par l'acide azoteux, on obtient une matière colorante dont la constitution n'est pas élucidée. C'est le *Vert méthylène GB* (Meister Lucius et Bruning D. R. P., 38979, 1886), qui teint le coton mordancé au tanin en nuances bleu verdâtre. On l'emploie pour remonter les noirs au campêche sur soie.

La maison Cassella a breveté en 1890 (Br. français 204395) le *Thiocarmin R*. C'est un homologue du Bleu

méthylène obtenu à partir de la nitroso-éthylbenzylaniline sulfonée :

Az
C^2H^5 C^2H^5
$SO^3H.C^7H^6$ >Az= S Az< $C^7H^6.SO^3H$
Cl

Contrairement au Bleu méthylène, ce colorant, qui se trouve à l'état de pâte bleu foncé, n'a pas d'affinité pour le coton. On l'emploie pour la teinture de la pièce soie, en bain acide. Il donne des bleus indigo, malheureusement peu résistants aux agents atmosphériques et chimiques.

La *Gentianine* (Geigy, Br. français 180478) est obtenue avec seulement une molécule de para-phénylène-diamine diméthylée et une molécule de para-phénylène-diamine. Elle donne sur coton mordancé au tanin des nuances bleu violacé. Elle sert en impression. Sa solidité est égale à celle du Bleu méthylène.

On trouve encore dans cette série :

Le *Bleu thionine GO* de Meister Lucius et Bruning (D. R. P., 38573, 1885), où un groupe éthyle remplace un méthyle du Bleu méthylène ;

Le *Bleu de toluidine*, des mêmes (D. R. P., 47345, 1888), préparé à partir de la para-toluidine et de l'acide thiosulfonique de la diméthyl-para-phénylène-diamine ; les nuances qu'il fournit sur coton sont plus rouges que celles du Bleu méthylène.

Le *Bleu méthylène nouveau* (Cassella, 1891).

CH^3 Az CH^3
$C^2H^5.HAz=$ S $AzH.C^2H^5$
Cl

est obtenu par oxydation de l'acide thiosulfonique de la mono-éthyl-orthotoluidine ; il fournit un bleu plus violacé que le Bleu méthylène.

Il donne de bons résultats dans le remontage des bleus et noirs diamines, ainsi que dans l'impression sur coton, combiné avec les couleurs basiques.

Le groupe des Thiazones nous offre les *Bleus brillants d'alizarine G* et *R* (Farbenfab. Bayer, D. R. P., 83046,1892), qui teignent les mordants métalliques et qui trouvent un emploi dans l'impression du coton. Ils peuvent remplacer l'indigo pour la teinture en bleu de la laine chromée. Les nuances sont solides à la lumière, aux acides et au savonnage. On les prépare à partir de la β naphtoquinone sulfonée

SO^3H — — OH
$\| O$

et de la nitroso-diméthylaniline. La marque R donne des bleus plus rouges que la marque B.

A la même catégorie appartiennent également le *Bleu d'alizarine brillant* et le *Bleu indigo* sur laine chromée (Actienges. f. Anilinfab., 1895, 1896).

3° OXAZINES ET OXAZONES

Les *Oxazines* sont représentées par un schéma analogue à celui qui représente les Thiazines, un atome d'oxygène remplaçant un atome de soufre :

Az
$(CH^3)^2Az$ — O — $Az(CH^3)^2$
| Cl

Ce sont des matières colorantes violettes, bleues ou vertes, possédant des propriétés basiques. La première fut découverte en 1879 par M. Meldola, qui obtint le bleu qui porte son nom, en faisant agir la nitroso-diméthylaniline sur le β naphtol.

A côté du Bleu de Meldola sont venues se ranger des matières colorantes remarquables par leur solidité : les *Gallocyanines* (1881), la *Muscarine* (1885), le *Prune*, etc.

Le mode le plus général de formation des oxazines est l'action des amines dialcoylées para-nitrosées sur les phénols. C'est ainsi que le chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline et le β-naphtol donnent le *Bleu* de Meldola :

CH^3, CH^3, Az, Cl, AzOH + OH =

Chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline.

β-naphtol.

CH^3, CH^3, Az, Cl, Az, O + H^2O + H^2

Bleu de Meldola.

Le Bleu de Meldola est donc un dérivé de la *naphtoquinoxazine.*

En partant des monophénols, on obtient des oxazines non hydroxylées ; si l'on emploie les polyphénols, on arrive à des oxazines hydroxylées, telles que la *Gallocyanine.*

Une autre méthode consiste à condenser les nitroso-

méta-amidophénols dialcoylés avec les amines. C'est ainsi qu'on prépare le *Bleu de Nil* :

Chlorhydrate de nitroso-diméthyl-méta-amidophénol. α-naphtylamine.

Bleu de Nil.

Ce sont là les deux principaux modes d'obtention de ces colorants.

Les *Oxazones* sont des Thiazones où un atome d'oxygène remplace un atome de soufre :

Amido-diméthyl-amido-benzoxazone.

Ces derniers corps n'ont d'ailleurs qu'un intérêt technique des plus restreints. Un oxhydryle OH prenant la place de l'atome d'azote diméthylé, on obtient des colorants connus depuis longtemps sous le nom de *couleurs fluorescentes* (Weselsky) et dont le type est la *Résorufine*.

BLEU DE MELDOLA

Bleu solide nouveau, bleu naphtylène R, bleu métamine BG.

Meldola
[*D. chem.. G.*, **12**, 2065]

Cette matière colorante s'obtient par action du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur le β naphtol.

On fait bouillir au réfrigérant à reflux la solution alcoolique des deux corps. Il se manifeste une vive réaction. On précipite ensuite la matière colorante à l'état de chlorozincate par addition de chlorure de zinc.

C'est une poudre cristalline d'un noir verdâtre, dont la poussière provoque violemment la toux. Il se dissout dans l'eau en bleu ; il teint le coton mordancé au tanin en bleu sombre et est employé en impression. Les nuances sont résistantes à la lumière, aux alcalis faibles et à un chlorage léger.

Le *Bleu de Nil 2 B*, dont la formule a été écrite plus haut, est un bleu de Meldola amidé ; il se prépare par action de chlorhydrate d'α-naphtylamine sur le chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline en présence d'acide acétique. Il teint le coton mordancé au tannin en nuances d'un bleu verdâtre très pur, douées d'un vif éclat, comme en général, celles des dérivés du méta-amidophénol.

Le *Bleu de Nil 2 N* est obtenu avec la benzyl-α-naphtylamine. Les nuances qu'il fournit sont plus rouges (Badische, 1888).

Le *Bleu méthylène nouveau* (Cassella, D. R. P. 54 658,1890) est le Bleu de Meldola amidé et dyméthylé.

La *Muscarine* est le Bleu de Meldola hydroxylé, obtenu par action du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur le dioxynaphtalène 2.7.

Tous ces colorants donnent des bleus sombres sur coton mordancé au tanin.

En traitant cette Muscarine par l'aniline, on a obtenu le *Vert solide M* (Durand et Huguenin, 1894).

Le *Bleu Capri* (Leonhardt, 1890) est préparé à partir du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline et du diméthylamidocrésol :

Az

CH^3

$(CH^3).Az$ — $Az(CH^3)^2$

O

Cl

C'est une poudre cristalline verte, soluble dans l'eau, qui donne sur coton mordancé au tanin des bleus verdâtres assez solides. On l'emploie en impression.

Toutes ces oxazines amidées sont utilisées principalement pour la teinture des fibres végétales. Les nuances claires s'appliquent sur tanin et émétique ; pour les nuances foncées, on emploie le mordant de fer et d'extrait tannique, sumac ou châtaignier.

En impression, on les emploie associées au tanin.

GALLOCYANINE

Violet solide DH, violet solide BS en pâte, violet solide MS en poudre.

Az COOH

$(CH^3)^2.Az$ OH

Cl O OH

Durand et Huguenin
[D. R. P. 19859, 1881.]

La Gallocyanine, oxazine hydroxylée, résulte de l'action du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur l'acide gallique.

Elle se présente généralement sous la forme d'une pâte bleu violacé, peu soluble dans l'eau. Elle est douée de propriétés basiques faibles.

On l'emploie en teinture sur laine et en impression sur coton avec le concours des mordants de chrome. Les nuances qu'elle fournit sont très résistantes au savon, au foulon et aux acides, suffisamment solides à la lumière.

Le *Bleu dauphin* est obtenu par chauffage de l'aniline avec la Gallocyanine, puis sulfonation. Il donne comme la Gallocyanine, employé de la même façon, des nuances bleu violacé.

En remplaçant l'acide gallique par son éther méthylique, on obtient le *Prune O*, de Kern et Sandoz (D. R. P. 45785, 1887), donnant des nuances plus bleues.

La maison Durand et Huguenin a encore obtenu un certain nombre de colorants de ce groupe qui présentent un vif intérêt pour la teinture du coton et de la laine.

Une première catégorie est dérivée de l'*acide gallamique*, acide amidé correspondant à l'acide gallique.

$$C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\ COAzH^2\end{cases}$$

Cet acide gallamique se prépare par action de l'ammoniaque sur le tanin en présence du bisulfite d'ammonium.

BLEU DE GALLAMINE

(AzCO.AzH²)

CH³ CH³ >Az — Cl ; O ; OH ; OH

Durand et Huguenin.
[D. R. P. 48996, 1889.]

On l'obtient d'une manière analogue à la Gallocyanine en condensant le chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline avec l'acide gallamique.

C'est une pâte verte, peu soluble dans l'eau. En partant du chlorhydrate de nitroso-diéthylaniline, on a préparé le *Bleu de célestine*.

BLEU GALLANILIQUE

Ce colorant, d'une constitution plus complexe, se prépare en faisant agir l'aniline sur la matière violette obtenue en condensant la nitroso-diméthylaniline avec la *gallanilide*.

Il est insoluble dans l'eau; on arrive à le rendre soluble au moyen de bisulfite de soude.

Sulfoné et transformé en sel ammoniacal, le Bleu gallanique fournit l'*Indigo gallanilique*.

Enfin ce dernier, nitré, fournit le *Vert gallanilique*, qu'on trouve sous la forme d'une pâte indigo verdâtre soluble dans l'eau.

CORÉINES

Ces colorants, découverts en 1893 (D. R. P. 76937), sont obtenus dans l'action du chlorhydrate de diéthyl-amido-azobenzène sur l'acide gallamique. Cette réaction fournit la *Coréine R R* à laquelle on peut attribuer la formule

Az COAzH^2

C^2H^5 OH

Az

C^2H^5 O OH

Cl

Par sulfonation, on dérive de celle-ci la *Coréine R*.

En faisant agir l'aniline sur la Coréine RR, puis sulfonant, on obtient la *Coréine AR*; le même traitement appliqué à la Coréine R fournit la *Coréine AB*.

PHÉNOCYANINES

La Phénocyanine a été obtenue en 1893 par M. de la Harpe (Durand et Huguenin, br. français 231316). Sa constitution, fort complexe, n'est pas déterminée avec certitude : elle résulte, en effet, de la condensation de la résorcine avec la gallocyanine, puis sulfonation.

On obtient ainsi la *Phénocyanine TB*.

On met dans le commerce, sous diverses marques, *V*, *VS*, *B*, *R*, des pâtes pour impression constituées par des leucobases non sulfonées.

Tous les colorants de cette série s'emploient associés aux mordants de chrome, pour la teinture de la laine et l'im-

pression du coton. Ils fournissent des nuances bleues très pures, résistant aux alcalis et aux acides, d'une bonne résistance moyenne à la lumière.

Les couleurs à la fois sulfonées et anilidées, Phénocyanines et Indigo gallanilique, sont très solides à la lumière.

Les teintures faites avec la Phénocyanine sont supérieures à celles du Bleu d'alizarine.

Le groupe des Oxazones ne présente guère de matières colorantes employées. Le prototype de ces couleurs est la *Résorufine :*

Az

O= OH

O

obtenue en 1872 par M. Weselsky (*Ann. chem.*, **162**, 173) en traitant par l'acide sulfurique étendu bouillant, le mélange de corps obtenu ; en traitant, en solution éthérée, la résorcine par l'acide azoteux.

La résorufine se dissout dans l'alcool avec une coloration rouge intense. Elle n'a pas d'affinité pour les fibres.

De même que la fluorescéine, par l'introduction d'atomes de brome la résorufine acquiert des propriétés tinctoriales. La matière colorante ainsi obtenue, le *Bleu fluorescent*, résorufine tétrabromée, teint la soie en nuances violet bleu, d'ailleurs très peu solides à la lumière.

Dans le même groupe des Oxazones rentre sans doute l'*Oxynaphtine*, employée en impression sur coton avec mordant de chrome pour obtenir des bruns très foncés. Ce colorant résulte de l'action du nitroso-β-naphtol sur l'acide gallique.

4° AZINES.

Dans ce groupe des Azines nous ferons entrer, avec MM. Seyewetz et Sisley (1), un certain nombre de matières colorantes envisagées autrefois comme possédant des constitutions différentes. Tout en faisant ressortir les analogies qu'elles présentent entre elles, nous les rangerons néanmoins, pour la clarté de l'exposition, en un certain nombre de sous-groupes.

A. EURHODINES ET EURHODOLS.

Les eurhodines ont été découvertes par M. Witt. Nous ne nous y arrêterons pas longuement, bien qu'elles présentent beaucoup d'intérêt au point de vue théorique. Elles prennent naissance dans un certain nombre de réactions. Celle qui permet pratiquement de les préparer est l'action de la nitroso-diméthylaniline sur les méta-diamines ayant une position libre en para par rapport à un groupe AzH^2.

Ainsi M. Witt, en faisant agir la nitroso-diméthylaniline sur la méta-phénylène-diamine, a obtenu le *Violet neutre :*

CH^3, CH^3 >Az(Cl)= ⬡ =AzOH + H^2Az ⬡ AzH^2

Chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline (2). — Méta-phénylène-diamine.

(1) *Chimie des matières colorantes artificielles.*

(2) Écrit sous sa forme tuntomérique, au lieu de

HCl, CH^3, CH^3 >Az ⬡ AzO

Az

$= HCl, \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > Az \quad AzH^2 + H^2O + H^2$

Az

Violet neutre.

On peut envisager les eurhodines et les eurhodols comme des dérivés de substitution, amidés ou hydroxylés, d'un noyau simple, l'*azophénylène* ou *phénazine* :

Az

Az

Phénazine.

C'est cette formule que nous venons d'adopter pour le *Violet neutre*. M. Kehrmann propose des formules qui font des eurhodines et des eurhodols des dérivés de la para-quinone-imide ou de la para-quinone-diimide :

Az | Az
HAz= | O=
AzH | AzH
Eurhodine. | Eurhodol.

Cette hypothèse a l'avantage de rapprocher ces composés des thiazines, des oxazines, et des indulines dont il sera question plus loin.

Le *Violet neutre*, dont la préparation vient d'être indiquée, est une poudre noir verdâtre qui se dissout en rouge violacé dans l'eau. On l'emploie en impression sur coton associé au tanin. Il est peu résistant au chlorage et aux acides forts.

Le *Rouge neutre* ou *Rouge de toluylène* résulte de l'action du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur la méta-toluylènediamine. Il jouit de propriétés tinctoriales analogues au précédent. Les nuances obtenues sur coton mordancé au tanin sont plus rouges que les précédentes, plus solides aux acides.

Ce sont les deux seuls colorants de cette famille qui aient reçu des applications : le groupe des eurhodols n'a pas de représentant employé en teinture.

B. SAFRANINES

Bien avant de penser à élucider leur constitution, on connaissait des matières colorantes du groupe des Safranines. Telle fut la *Phœnicine*, obtenue en 1861 par M. Willm en oxydant la Mauvéine en solution acétique par le bioxyde de baryum.

C'est en 1869 que M. Perkin mit dans le commerce la Safranine, dont le procédé de fabrication fut tenu secret. Depuis, on a découvert un certain nombre de colorants intéressants appartenant à cette famille. De très intéressants travaux théoriques ont été entrepris par de nombreux savants, et des formules différentes ont été proposées pour représenter ces composés.

Celle qui est adoptée aujourd'hui est la formule symétrique de M. Bernthsen, appuyée par les recherches de MM. Fischer et Hepp et Jaubert. La Safranine la plus simple, d'après ces savants, est représentée par le schéma :

Az

HCl,HAz= AzH²

Az

Phénosafranine.

Toutes les autres Safranines connues dérivent de celle-ci, par différentes substitutions. Des travaux très intéressants et très développés ont été publiés sur ces questions. Leur intérêt est surtout théorique, et nous ne pouvons songer même à les résumer ici.

Les Safranines se forment quand on oxyde une para-diamine en présence d'une monamine. La para-diamine doit posséder un groupe amidogène AzH^2 non substitué, et de plus une place libre en ortho par rapport à cet amidogène. L'autre amidogène peut être éthérifié. Les deux molécules de monamine peuvent être identiques, mais l'une doit être primaire et avoir une place libre en ortho par rapport à l'amidogène : l'autre peut être primaire, secondaire ou tertiaire, mais doit posséder une place libre en para par rapport à l'amidogène.

On admet que, dans une première phase, il y a formation d'une *Indamine*, laquelle se soude avec la seconde molécule d'amine.

Pratiquement, on obtient le mélange des amines en soumettant à la réduction les amidoazoïques.

On arrive encore aux Safranines par une méthode qui rentre, au fond, dans la précédente.

On oxyde les amidodiphénylamines, qui peuvent être

considérées comme les leucobases des Indamines, en présence d'une amine :

$$H^2Az-C^6H^3 \langle AzH \rangle C^6H^3-AzH^2 + C^6H^5-AzH^2 + O^2$$

Diamidodiphénylamine.

$$= HAz{=}C^6H^3 \langle Az \rangle \langle Az(C^6H^5) \rangle C^6H^3-AzH^2 + 2H^2O$$

Phénosafranine.

On peut encore faire agir les dérivés para-nitrosés des amines sur les amines, les azoïques sur les amines, ou condenser les quinones avec les ortho-diamines alcoylées.

Les Safranines sont des matières colorantes rouges ou violettes, à caractère basique, donnant des sels qui sont facilement décomposés par les alcalis. Ce sont d'excellents colorants pour le coton, qu'elles teignent après mordançage au tanin. Elles teignent également la laine et la soie; mais elles ne sont guère employées à cet usage, les nuances obtenues étant très peu stables.

Sur coton, au contraire, elles résistent bien aux alcalis et au lavage.

Leur grand emploi est en impression : elles servent comme couleurs rongeant sur fond azoïque. On les utilise enfin en impression sur coton, pour le remontage des couleurs diamines et pour la coloration de la pâte à papier.

Soumises à la diazotation elles fournissent, comme nous allons le voir, des couleurs bleues employées pour la teinture du coton mordancé au tanin (*Bleu indoïne*).

SAFRANINE

(Safranine T, safranine G extra, safranine cristallisée, safranine GG, safranine S.)

Az
CH^3 CH^3
AzH^2
HCl,HAz=
Az
|
C^6H^5

Chlorhydrate de tolusafranine.
[Willm, Duprey, Perkin].

C'est la Safranine la plus ancienne. On la prépare en oxydant un mélange de para-toluylène-diamine, d'ortho-toluidine et d'aniline.

C'est une poudre cristalline verte; quand elle est amorphe, sa couleur est rouge brique.

La *Safranine GGS* (O. Witt, *D. chem. G*, **12**, 939, 1879) est obtenue à partir de 1 molécule de para-toluylène-diamine et 2 molécules d'aniline;

La *Safranine BS* ou *RS* (Bindschedler, 1880), avec 1 molécule de para-toluylène-diamine et 2 molécules d'ortho-toluidine;

La *Safranine MN* ou *Clématine*, avec 1 molécule de diméthyl-para-phénylène-diamine, 1 molécule d'aniline et 1 molécule d'ortho-toluidine.

Ces produits sont employés, comme nous l'avons dit, sur coton mordancé au tanin pour le remontage des couleurs diamines, l'impression par rongeage sur fonds azoïques et enfin pour la coloration de la pâte à papier.

SAFRANINE B EXTRA

C'est la Safranine la plus simple ou *Phénosafranine* dont la formule a été écrite plus haut. Obtenue en 1879

par M. Witt, elle résulte de l'oxydation d'une molécule de para-phénylène-diamine et de 2 molécules d'aniline. Le produit commercial est le chlorhydrate. Il est analogue au point de vue tinctorial à la tolusafranine, mais donne des nuances plus bleutées.

Le *Violet améthyste* (Nietzki) est le dérivé tétréthylé de la phénosafranine. Il donne sur soie de jolis effets dichroïques rouge feu. Il est d'une extrême instabilité à la lumière.

Le *Fuchsia* est le dérivé diméthylé. Ses propriétés tinctoriales sont voisines de celles du précédent.

Le *Giroflé* (Durand et Huguenin), ou *Violet méthylène*, *Héliotrope au tanin*, est le chlorhydrate de la diméthyl-benzoxylsafranine. Il résulte de l'action du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur une molécule de méta-xylidine et une molécule de para-xylidine. C'est une pâte brune ou une poudre vert grisâtre, qui teint le coton mordancé au tanin et à l'émétique en violet rouge. On l'emploie en impression et pour nuancer les violets d'alizarine.

Le *Violet neutre solide B* (Cassella, D. R. P. 59063) et l'*Écarlate d'induline* (Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 77 226) sont des dérivés de l'*éthosafranine :*

Az

Az
|
C^2H^5

L'*Écarlate d'induline* s'obtient par fusion des dérivés azoïques de la mono-éthyl-paratoluidine avec le chlo-

rhydrate d'α-naphtylamine. Il renferme donc un noyau naphtalénique à la place d'un noyau benzénique. De même que le violet neutre, il n'est employé qu'en impression sur coton, associé au tanin.

AZOCARMIN G

(Rosazine en pâte, azoorseille, rosinduline D.)

SO^3Na
Az
Az
Az
Az
C^6H^4
C^6H^5
SO^3Na

Sel de sodium de la disulfophénylnaphtobenzosafranine. (Badische Anilin-und Sodafabrik. D. R. P. 45370, 1888.)

Ce colorant se prépare par la sulfonation de la *Rosinduline.*

Celle-ci s'obtient en chauffant l'α-nitronaphtalène avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline, ou par action du chlorhydrate d'aniline sur la benzène-azo-α-naphtylamine. La phénylrosinduline obtenue, on la sulfone par action de l'acide sulfurique fumant à 23 p. 100 d'anhydride, à la température de 95°.

L'Azocarmin qui en résulte est une pâte rouge à reflets dorés. Il teint la laine sur bain acide en nuances d'un rouge vif. C'est un substitut d'orseille très employé. Les nuances qu'il fournit sont très solides à la lumière. Elles résistent également bien aux alcalis et aux acides.

L'*Azocarmin BX* est un dérivé trisulfoné de la phénylrosinduline.

De la phénylrosinduline également sont dérivées la

Rosinduline G et la *Rosinduline 2G* [Kalle, D. R. P., 67198 et 72343, 1891].

La première se prépare en chauffant les acides monosulfoniques de la phénylrosinduline avec l'acide chlorhydrique à 200°. La *Rosinduline 2G* est le produit correspondant non sulfoné.

Ces deux colorants teignent la laine en nuances plus jaunes que l'Azocarmin, solides à la lumière, aux acides et aux alcalis.

Le *Rose de Magdala*, obtenu par Schrendl dès 1863, est une *dinaphtosafranine :*

Az

AzH^2

HCl,HAz

Az

$C^{10}H^7$

On l'obtient soit par action de l'α-amido-azo-naphtalène sur l'α-naphtylamine, soit encore par chauffage du benzène-azo-amidonaphtalène avec du phénol

C'est une poudre cristalline rouge, qui donne sur soie des rouges violacés très solides au lavage et au foulon, mais fugaces à la lumière.

Le *Bleu indoïne R* (Geigy, D. R. P., 61692), ou *Bleu diazine* ou *Indoïne*, est le chlorhydrate de safranine-azo-β-naphtol :

Az

CH^3 CH^3

HCl,HAz $Az = Az - C^{10}H^6,OH$

Az

C^6H^5

On l'obtient en préparant la safranine-azo-β-naphtol, et en traitant ensuite l'azoïque obtenu par l'acide chlorhydrique. Il est surtout employé à l'état de pâte, en impression sur coton mordancé au tanin. Le bleu obtenu résiste assez bien aux alcalis.

Enfin, l'*Indazine M* de Durand et Huguenin (D. R. P. 47549, 1888) est obtenue en chauffant le chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline avec la diphényl-méta-phénylène diamine. Elle donne sur coton mordancé au tanin des nuances bleu-indigo à reflets rouges et teint aussi la laine, sur bain acide. Ces nuances sont très résistantes.

C. INDULINES

Ces matières colorantes sont en étroites relations avec celles dont il vient d'être parlé. On peut dire que les indulines sont, parmi les matières colorantes artificielles, les plus anciennement connues. La *Mauvéine* de Perkin (1856) est, en effet, une Induline.

Ce nom d'*Induline* fut donné à une couleur bleue obtenue en faisant agir l'acide nitreux sur l'aniline, puis chauffant à 120° le produit obtenu (Dale et Caro, 1863).

En 1866, Martius et Griess obtinrent une Induline, le *Bleu d'azodiphényle*, en chauffant l'amidoazobenzène avec l'aniline. Hofmann et Geyger établirent l'analogie de ce dernier produit avec la *Violaniline* extraite par MM. Girard et de Laire des résidus de fabrication de la fuchsine.

La matière colorante bleue obtenue par Coupier en 1867 en chauffant l'aniline avec du nitrobenzène, de l'acide chlorhydrique et du fer, est également une Induline.

C'est M. Witt qui, en 1882, étudia la réaction de l'amido-azobenzène sur l'aniline. La première Induline soluble dans l'eau, le *Bleu de para-phénylène*, fut découvert en 1886 (Dahl et C[ie]).

La question de la constitution des Indulines est intimement liée à celle de la constitution des Safranines. Nous avons cité les noms des savants qui s'en sont particulièrement occupés. C'est MM. Fischer et Hepp qui ont constaté le fait de la transformation des Safranines en Indulines par action des amines.

Plusieurs méthodes peuvent conduire à l'obtention des Indulines. Les unes n'ont qu'un intérêt théorique, comme celle qui consiste à faire agir les amines sur les Safranines (Fischer et Hepp). Les modes de fabrication industrielle sont ceux qui consistent :

1° A oxyder les amines (*Mauvéine*, *Violaniline*) ;

2° A faire agir les dérivés nitrés sur les amines (Bleu Coupier) ;

3° A faire agir les amido-azoïques sur les amines (*Indulines à l'alcool*, *Bleu de para-phénylène*) ;

4° Enfin à faire agir les dérivés nitrosés sur les amines. Comme nous venons de le voir, cette dernière réaction donne également naissance aux Safranines. Ainsi la condensation de la nitroso-aniline avec l'aniline engendre la Safranine, en même temps qu'une Induline, la *Phénomauvéine*.

Dans certaines circonstances, cette formation d'Induline peut devenir prépondérante.

On est également arrivé à préparer les Indulines en faisant agir les amines sur certains dérivés de la quinone-imide.

Les Indulines sont des matières colorantes fournis-

sant une gamme allant du bleu rouge au bleu vert et au noir.

La plupart sont insolubles dans l'eau, mais sont facilement solubles dans l'alcool. Quelques-unes sont directement solubles dans l'eau. D'ailleurs les Indulines insolubles peuvent être solubilisées par la sulfonation.

Les Indulines présentant des groupements AzH^2 se laissent en général diazoter.

Elles fournissent par réduction des leucodérivés qui régénèrent la couleur par oxydation.

Les Indulines insolubles dans l'eau sont employées pour la fabrication des vernis.

Les Indulines sulfonées teignent les fibres animales; elles unissent en général assez mal sur laine. La solidité des nuances à la lumière est assez bonne.

Les Indulines directement solubles (Bleu de paraphénylène, Bleu de Bâle, etc.) sont employées exclusivement pour la teinture du coton mordancé au tanin. Elles donnent également de très bons résultats en impression.

Les teintures sont très solides aux alcalis et à la lumière.

M. Ehrmann (Soc. mat. col. Saint-Denis) a découvert des Indulines très intéressantes, les *Gris directs Poirrier*, qui possèdent la propriété de teindre le coton non mordancé en bain acide. Ces gris sont employés pour l'obtention des fonds dans la teinture de la cotonnade. Ils sont très résistants à l'action des alcalis et de la lumière.

MAUVÉINES

(Phénomauvéine, rosolane, violet Perkin, violet au chromate, indisine, aniléine, violet d'aniline.)

La *Pseudo-mauvéine :*

Az

HAz — — AzH.C^6H^5

Az

|

C^6H^5

W.-H. Perkin.
(Brev. angl. 1894, 1856.)

résulte de l'action du bichromate de potasse sur un sel d'aniline, ou encore de l'action de la nitroso-aniline sur la diphényl-méta-phénylènediamine.

La *Mauvéine* est le produit fourni par l'oxydation d'un mélange d'aniline et de toluidine. Les produits qu'on trouve dans le commerce sont des mélanges de phénomauvéine, de mauvéine et des dérivés anilidés de ces deux bases. Ce sont des pâtes ou des poudres d'un rouge violacé, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. On les emploie pour la teinture de la soie en violet rouge. Les nuances résistent au foulon ainsi qu'au soufrage.

L'*Induline 3B à l'alcool* est obtenue par le procédé de Dale et Caro, chauffage à 125-130° de l'amidoazobenzène avec un mélange d'aniline et de chlorhydrate d'aniline. C'est l'anilide du produit précédent.

On commence par préparer l'amido-azobenzène comme il a été dit précédemment. Il n'est pas nécessaire de l'isoler. La solution de ce composé dans l'aniline est additionnée de chlorhydrate d'aniline et chauffée dans

une chaudière en fonte émaillée, munie d'un agitateur et d'un couvercle, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, arrosée d'alcool, donne une nuance comparable à celle d'un type qu'on essaie en même temps. Pendant la cuite, il se dégage de grandes quantités d'ammoniaque et l'excès d'aniline distille en grande partie. Ces *échappées* d'aniline rentrent en fabrication. L'aniline est décantée ; quant aux eaux condensées chargées d'aniline, on les utilise pour une nouvelle préparation d'amidoazobenzène.

Suivant la température employée, les proportions des corps en présence, on peut obtenir toute une série d'Indulines. Au début de la chauffe, il se forme des Indulines simples, violettes. La chauffe continuant, il se soude de nouvelles molécules d'aniline, et la nuance vire de plus en plus au bleu.

L'Induline ainsi préparée est insoluble dans l'eau. Sous les noms de *Bleu d'acétine* et de *Bleu indogène*, on désigne un produit dérivé de l'Induline 3B, produit qui donne en impression sur coton, avec le concours du tanin, des bleus indigo, très solides à la lumière, aux acides et au foulon.

Les couleurs désignées sous les noms de *Bleu solide 3R*, *Induline B soluble*, *Induline R extra* (Kalle) sont des produits de sulfonation, à constitution mal définie, des colorants précédents. On les emploie pour l'obtention des nuances mode en teinture sur laine et sur soie. Elles fournissent des gris bleu violacés résistant à la lumière, aux acides et aux alcalis.

BLEU COUPIER

Az
$C^6H^5.HAz$
$C^6H^5.Az$ $AzH.C^6H^5$
Az
|
C^6H^5

Coupier.
[B. F. 77854, 1867.]

Le procédé de Coupier consiste à chauffer l'aniline pure avec du nitro-benzène, de l'acide chlorhydrique et du fer. Nous avons vu que si on remplaçait l'aniline pure par un mélange d'aniline et de toluidine (huile pour rouge), c'était la Fuchsine qui prenait naissance.

La cuite s'effectue dans une chaudière en fonte chauffée à feu nu. On charge par exemple 100 kilogr. d'aniline, 50 kilogr. de nitrobenzène et 60 kilogr. d'acide chlorhydrique avec 5 kilogr. de tournure de fer. Il distille d'abord de l'eau chargée d'aniline. Lorsque la totalité de l'eau a été éliminée, il se manifeste une violente réaction, accompagnée d'une distillation très abondante d'aniline et de nitrobenzène. On chauffe ensuite vers 180°, jusqu'à ce qu'une prise d'essai se solidifie par le refroidissement en une masse mordorée cassante.

Le produit ainsi préparé est insoluble dans l'eau. C'est la *Nigrosine W* ou *Noir N* qu'on emploie dans la fabrication des vernis.

Le produit sulfoné porte les noms de *Bleu noir solide 2B*, *Induline 6B*, *Bleu solide 6G*, *Nigrosine à l'eau*. Pour le préparer, on introduit la masse résultant de la cuite, concassée, dans cinq fois son poids d'acide sulfurique à 66°B. Il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. Lorsque ce dégagement a cessé,

on chauffe jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve dans l'ammoniaque. On recueille un précipité qu'on lave et qu'on traite par le carbonate de soude pour obtenir le sel sodique de l'Induline sulfonée, soluble dans l'eau.

L'Induline Coupier sulfonée teint la soie et la laine. Elle unit mal sur cette dernière fibre. On l'utilise en impression pour obtenir des nuances d'une solidité égale à celle de l'indigo, résistant même à l'acide nitrique. On additionne la couleur d'un dissolvant tel que l'acide éthyltartrique ou l'acétine, résultant du chauffage de la glycérine avec l'acide acétique cristallisable, et de tanin, on imprime et on vaporise,

Les Indulines suivantes sont solubles dans l'eau :

BLEU DE PARA-PHÉNYLÈNE R

(Bleu nouveau solide pour coton.)

Az

$AzH^2.C^6H^4.Az=$

Az

C^6H^5

Dahl.
[D. R. P. 36899, 1886].

On le prépare par fusion d'un mélange de para-phénylène-diamine et de chlorhydrate d'amido-azobenzène. C'est une poudre foncée soluble dans l'eau, qui teint en bleu marine le coton mordancé au tanin, et à l'émétique.

Les nuances sont solides au foulon et aux acides assez solides à la lumière. La stabilité est augmentée par passage en bain de bichromate de potasse.

Le *Bleu métaphénylène 2B* est obtenu par fusion de

la nitroso-diéthylaniline avec la di-ortho-tolylmétaphénylènediamine (Cassella, D. R. P. 59063, 1890).

Le *Bleu métaphénylène R* est préparé avec la nitrosodiméthylaniline. Les propriétés de ces couleurs sont analogues à celles du Bleu de para-phénylène.

Le *Vert azine* renferme un noyau naphtalénique :

$AzH.C^6H^5$

Az

$(CH^3)^2Az$

Cl

Az

C^6H^5

Leonhardt.
[D. R. P. 54087, 1889].

On le prépare par action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la diphényle-naphtylène-diamine 2.6.

Le *Vert azine S* est le dérivé sulfonique. Ce sont des colorants pour l'impression du coton. Ils donnent, associés au tanin, des verts bleuâtres.

BLEUS DE BÂLE

Ces colorants, crées par la maison Durand et Huguenin (D. R. P. 58363, 1090), sont employés pour l'impression du coton. Ils donnent des bleus marine solides au savonnage et à la lumière.

Le *Bleu de Bâle R*, dont la formule est analogue à la précédente, résulte de l'action du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline sur la dicrésyl-naphtylène-diamine 2.7.

Le *Bleu de Bâle 2B* est obtenu à partir de la nitrosodiéthylaniline.

Le *Bleu de Bâle S* est un dérivé sulfoné.

Le *Violet de naphtyle* a été obtenu par MM. Fischer et Hepp (*D. chem. G*, *25*, 1655), en chauffant le benzène-azo-amidonaphtalène avec l'α-naphtylamine. Il prend encore naissance dans l'action à chaud de l'α-nitroso-β-naphtylamine sur le chlorhydrate d'α-naphtylamine. Cette matière colorante n'a pas reçu d'applications; il n'en est pas de même d'une matière colorante bleue qui prend naissance dans la préparation. Cette matière, après sulfonation, donne sur laine un bleu violacé. Sur mordant de fluorure de chrome, elle fournit des nuances moins rouges, solides au foulon et à la lumière. Cette matière porte le nom de *Bleu foulon* ou *Bleu de naphtyle sulfoné* (Kalle, D. R. P. 62179, 1891).

Nous avons dit un mot précédemment des *Gris directs* découverts par M. Ehrmann. Ces colorants prennent naissance par une ébullition prolongée du chlorhydrate de nitroso-diméthylamine en solution aqueuse ou alcoolique. On les trouve dans le commerce sous les noms de *Nigrisine*, *Gris directs J et B en poudre*, *Gris directs R*, *4R en pâte*, *Gris d'Alsace*, *Gris nouveau*, *Gris de Malte*, *Gris méthylène nouveau*.

La *Cinéréine*, découverte également par la Société des matières colorantes de Saint-Denis, s'obtient en chauffant à 160° l'oxyaniline avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline. C'est une poudre grise, soluble dans l'eau en bleu violacé, possédant les mêmes propriétés tinctoriales que la Nigrisine, donnant néanmoins des nuances plus violacées.

Ces colorants teignent directement le coton. Toutefois les teintures sur mordant au tanin sont plus solides.

Nous passons sous silence un certain nombre de colorants induliniques qui ne présentent pas d'intérêt indus-

triel. De ce nombre est notamment la *Violaniline*, extraite autrefois par MM. Girard et de Laire des résidus de fabrication de la fuchsine.

A ce groupe des Azines se rattachent encore deux sous-groupes sur lesquels nous n'insisterons pas, leur importance industrielle étant à peu près nulle.

Les *Quinoxalines* sont des bases résultant de la condensation soit du glyoxal, soit des α dicétones, soit des acides α cétoniques ou des acides carboxyliques α halogénés, avec les ortho-diamines (1).

Ainsi la condensation du glyoxal avec l'ortho-phénylène-diamine fournit la quinoxaline la plus simple :

$$C_6H_4\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}Az-CH\\\|\\Az-CH\end{matrix} + 2H^2O$$

Ortho-phénylène-diamine. Glyoxal. Quinoxaline.

En opérant avec les α dicétones, on obtient des quinoxalines substituées. Ces dernières bases fournissent des sels facilement dissociables par l'eau, colorés en orangé.

Les *Hydroquinoxalines*, découvertes par M. O. Fischer (2), résultent de la condensation des ortho-diamines avec les α dicétones alcoylées.

Ainsi la benzoïne,

$$C^6H^5-CHOH-CO-C^6H^5$$

(1) Hinsberg, *Ann. chem.*, **237**, 327. — Körner, *Atti dei Lincei*, **8**, 219.
(2) *D. chem. G.*, **24**, 719.

chauffée avec l'ortho-phénylène-diamine, fournit la *Déhydrodiphénylquinoxaline*,

Az
C — C^6H^5
C < C^6H^5 / H
AzH

Si on part des dérivés substitués des diamines, on obtient des hydroquinoxalines substituées.

La seule matière colorante de cette catégorie est la *Flavinduline* (Badische Anilin-und Sodafabrik, D. R. P. 79570, 1893). Elle est obtenue en condensant la phénantrène-quinone avec l'ortho-amido-diphénylamine. C'est une poudre jaune orangé, qu'utilise l'impression sur coton avec le concours du tanin. Les nuances obtenues sont solides aux acides et aux alcalis.

Les *Fluorindines* sont des matières colorantes fluorescentes qu'on obtient accessoirement dans la fabrication des Indulines. Elles ont été étudiées par M. Caro et M. Witt, M. Kehrmann et M. Burgin. Ces matières, qui n'ont pas reçu d'applications industrielles, sont peu solubles dans l'eau ; leurs nuances vont du bleu violacé au bleu verdâtre.

NEUVIÈME FAMILLE. — INDIGOTINE.

INDIGOTINE ARTIFICIELLE

Les recherches poursuivies en vue de la reproduction synthétique de l'indigotine constituent une des plus belles pages de l'histoire de la chimie moderne. Cette synthèse fut réalisée dès 1870, et ce n'est que depuis

trois ans à peine que la fabrication de l'indigotine est entrée dans le domaine de la pratique. Les difficultés à vaincre, une fois le résultat scientifique atteint, n'étaient pas minces puisqu'il s'agissait de supplanter un produit naturel dont le prix atteint à peine 20 francs à l'heure qu'il est, prix qui sera certainement abaissé lorsqu'on se sera occupé d'améliorer les méthodes d'extraction.

Nous ne pouvons malheureusement faire ici l'historique des recherches sur l'indigotine. L'établissement de la formule de constitution par les travaux de M. von Baeyer fut bientôt suivi de la première synthèse, qui vint confirmer la constitution basée sur les recherches analytiques.

Nous avons déjà donné cette formule de constitution qui représente l'indigotine. Nous la reproduisons en y joignant celles des principaux corps appartenant à cette série :

```
      CH                                    CH
HC/  \C — CO                      CO — C/  \CH
  |  |        >C = C<                  |  |
HC\  /C — AzH                     AzH — C\  /CH
      CH                                    CH
```

Indigotine.

```
      CH                          CH
HC/  \C — CH                HC/  \C — CH²
  |  |      >CH               |  |       >CO
HC\  /C — AzH               HC\  /C — AzH
      CH                          CH
```

Indol. Oxindol.

```
      CH                          CH
HC/  \C—C(OH)               HC/  \C—C(OH)
  |  |       >CH              |  |       >C — CO²H
HC\  /C — AzH               HC\  /C — AzH
      CH                          CH
```

Indoxyle. Acide indoxylique.

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{HC} \diagup \quad \diagdown \text{C} - \text{CO} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad > \text{COH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \text{C} - \text{Az} \\ \text{CH} \end{array}$$

Isatine.

Les premières synthèses de l'indigotine furent réalisées par l'intermédiaire de ces derniers composés. Elles ne pouvaient avoir qu'un intérêt purement scientifique. Cependant nous verrons qu'une récente synthèse, qui pourra recevoir une sanction pratique dans un avenir peu éloigné, est basée sur un dérivé de l'isatine.

Le premier essai de réalisation pratique fut tenté à partir de l'acide cinnamique, acide non saturé correspondant au cinnamène ou phényléthylène

$C^6H^5.CH = CH^2$ Cinnamène. $C^6H^5.CH = CH.CO^2H$ Acide cinnamique.

La suite des réactions découvertes par M. von Baeyer et brevetées par la Badische Anilin- und Sodafabrik (1), qui de longue date a poursuivi avec persévérance l'étude de cette question, est la suivante :

L'acide cinnamique est d'abord nitré ; il se forme un mélange d'acides ortho- et para-nitro-cinnamiques qu'on sépare : le dérivé ortho-nitré est seul intéressant. L'acide ortho-nitro-cinnamique, soumis à l'action du brome, se transforme en acide *ortho-nitro-dibromhydrocinnamique*, lequel, sous l'influence de la soude, fournit un acide acétylénique, l'acide *ortho-nitro-phénylpropiolique* :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CO^2H \\ AzO^2 \end{cases} + 2Br = C^6H^4 \begin{cases} CHBr - CHBr - CO^2H \\ AzO^2 \end{cases}$$

Acide ortho-nitrocinnamique. Acide ortho-nitro-dibromhydrocinnamique.

(1) *D. chem. G.*, **13**, 2259 ; D. R. P. 11857, 1880.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CHBr-CHBr-CO^2H\\ AzO^2\end{matrix}\right. + 2NaOH$$

Acide ortho-nitro-dibromhydrocinnamique.

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\equiv C-CO^2H\\ AzO^2\end{matrix}\right. + 2NaBr + 2H^2O$$

Acide ortho-nitro-phényl-propiolique.

Cet acide ortho-nitro-phénylpropiolique, enfin, soumis à l'action de réducteurs convenables, en milieu alcalin, fournit l'*indigotine :*

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\equiv C-CO^2H\\ AzO^2\end{matrix}\right. + 2H^2 + 2NaOH =$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ AzH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CO\\ AzH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + CO^3Na^2 + 3H^2O$$

L'étude industrielle de ce procédé fut poursuivie à la fois par la Manufacture badoise et par les Farbwerke de Hœchst. Le premier fruit de cette étude fut la création d'un procédé économique d'obtention de la matière première, l'acide cinnamique. Ce procédé consiste à faire agir le sodium sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'acétate d'éthyle. On obtient ainsi le cinnamate d'éthyle, éther qui, à la nitration, fournit en dérivé ortho-nitré un bien meilleur rendement que l'acide lui-même.

Puis, l'acide ortho-nitro-phénylpropiolique obtenu, on chercha l'agent de réduction le plus propre à la transformation en indigotine. Ce fut le xanthogénate de soude qu'on employa.

Malgré tous ces efforts, la synthèse à l'acide nitro-phénylpropiolique ne put donner les résultats cherchés. On se servit pourtant de ce produit en impression. L'impression de l'indigo présente de grandes difficultés

et nécessite un véritable tour de main. On a employé, sous le nom de *Bleu propiolique*, l'acide ortho-nitro-phénylpropiolique. Il suffisait de le mettre en solution dans le borax avec du xanthogénate de soude, imprimer avec ce mélange, puis vaporiser. Ce fut là la seule application de ce composé.

Nous arrivons maintenant aux deux procédés qui sont aujourd'hui appliqués sur une échelle industrielle.

1° Synthèse au moyen de l'aldéhyde benzoïque ortho-nitrée.

C'est le mode le plus simple et le plus élégant de synthèse de l'indigotine. Découvert en 1872, il est dû également à M. von Baeyer (1).

L'aldéhyde benzoïque ortho-nitrée,

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CHO \\ AzO^2 \end{matrix},$$

se condense avec l'acétone ou avec l'aldéhyde en donnant des produits d'addition particuliers. Ainsi, avec l'acétone ordinaire :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CHO \\ AzO^2 \end{matrix} + CH^3.CO.CH^3 = C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH(OH).CH^2.CO.CH^3 \\ AzO^2 \end{matrix}$$

Acide phényl-lactique-méthylcétone.

Cette méthylcétone, dissoute dans l'eau à 80°, traitée par une lessive de soude, donne instantanément de l'indigotine :

(1) Baeyer et Drewsen, *D. chem. G.*, **15**, 2856; D. R. P. 19768.

$$2\left[C^6H^4<\begin{matrix}CH(OH).CH^2.CO.CH^3\\AzO^2\end{matrix}\right] = C^6H^4<\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}>C^6H^4$$

Indigotine.

$$+ 2\,CH^3.CO^2H + 2\,H^2O$$

Découverte en 1882, cette réaction demeura sans emploi, car la nitration de l'aldéhyde benzoïque en position ortho- ne se fait pas avec de bons rendements. C'est surtout le dérivé méta qui se forme. Cependant, la maison Kalle, en 1893, avait réussi à isoler la combinaison bisulfitique de la cétone intermédiaire et l'avait mise dans le commerce pour l'impression sous le nom de *Sel d'indigo*. Ce produit fut accueilli avec faveur et constitua déjà un progrès très réel sur le Bleu propiolique.

Mais l'emploi de ce produit ne pouvait être que restreint. C'est récemment seulement que le problème fut résolu par la Société des Usines du Rhône, qui fit breveter, en 1898 (Br. français 276258), un procédé pour passer directement des hydrocarbures aux aldéhydes. En oxydant, par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le toluène ortho-nitré, on obtient l'aldéhyde correspondante avec de bons rendements :

$$C_6H_4(CH^3)(AzO^2) + O^2 = C_6H_4(CHO)(AzO^2) + H^2O$$

Ortho-nitro-toluène. Ortho-nitrobenzaldéhyde.

L'opération se fait dans un appareil muni d'un agitateur. On y place le toluène ortho-nitré avec de l'acide sulfurique à 65 %; puis, en agitant fortement, on ajoute le bioxyde de manganèse en poudre fine. La réaction s'effectue le mieux vers 40°.

L'ortho-nitrobenzaldéhyde obtenue, la fabrication de l'indigotine est des plus simples. La condensation avec l'acétone s'opère en solution alcoolique, sous l'action d'une faible quantité de lessive de soude. Le produit d'addition se dépose, on le dissout dans l'eau (1 partie dans 150 parties d'eau) à chaud et on ajoute de la lessive de soude. L'indigotine se précipite instantanément.

Ce procédé est pratiqué actuellement par la Société des Usines du Rhône. Les rendements sont satisfaisants, et l'indigotine ainsi obtenue peut prétendre lutter avec chances de succès contre le produit naturel. La matière première étant le toluène, reste à savoir s'il y aura assez de ce produit disponible pour subvenir à la demande en indigotine. Il faut à peu près 4 kilogrammes de toluène pour produire 1 kilogramme d'indigotine.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la nitration du toluène fournit principalement un mélange d'ortho-nitro-toluène et de para-nitro-toluène. Jusqu'ici, ce dernier dérivé était le seul ayant trouvé un débouché important dans la fabrication des matières colorantes. Le dérivé ortho-nitré, dont la production a nécessairement suivi la même marche ascendante, se trouve donc constituer un stock important. Mais il est bien évident, si l'on se reporte aux chiffres que nous avons cités au chapitre de l'Indigo, que cette quantité d'ortho-nitro-toluène ne pourrait fournir qu'une très faible quantité de l'indigotine demandée par la consommation générale, Il deviendrait donc nécessaire de fabriquer, spécialement en vue de la préparation de l'indigotine, d'énormes quantités d'ortho-nitro-toluène, et pour cela de se procurer une quantité de toluène qui ne serait pas inférieure à quatre fois la production actuelle. Pourra-t-o

trouver les 20 000 tonnes de toluène nécessaires, à un prix suffisamment bas ? Là est toute la question. C'est l'avenir qui la résoudra.

2° Synthèse au moyen de l'acide phénylglycocolle-ortho-carboxylique.

La Badische Anilin- und Sodafabrik prépare l'indigotine par une modification du procédé découvert par Heumann plus récemment, en 1894.

Heumann observa que le *phénylglycocolle*,

$$C^6H^5.AzH.CH^2.CO^2H,$$

chauffé vers 270-280° avec de la potasse, se transforme en une masse de couleur orangée qui, projetée dans l'eau, subit une oxydation et fournit de l'indigotine.

Cette réaction peut se traduire par les équations suivantes : par déshydratation, le phénylglycocolle se transforme d'abord en un corps hypothétique, le *pseudo-indoxyle :*

$$\underset{\text{Phénylglycocolle.}}{C^6H^5 \diagdown_{AzH} \overset{COOH}{\diagdown} CH^2} = H^2O + \underset{\text{Pseudo-indoxyle.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH^2}$$

Celui-ci, par oxydation, donne la demi-molécule de l'indigotine :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH^2 + O = H^2O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C =$$

Ce procédé n'était pas susceptible d'application, le rendement n'ayant jamais dépassé 5 à 6 p. 100. C'est par une suite d'efforts considérables, aujourd'hui couronnés

par le succès, que les usines de Ludwigshafen sont arrivées à résoudre la question ardue de rendre pratique le procédé de Heumann. Au phénylglycocolle, on a substitué le phénylglycocolle ortho-carboxylé :

$$C^6H^5\diagdown_{AzH}\diagup CH^2.CO^2H \qquad C^6H^4\Big\langle{}^{CO^2H}_{AzH}\diagup CH^2.CO^2H$$

Phénylglycocolle. Phénylglycocolle-ortho-carboxylé.

Ce produit, fondu avec la soude à une température de 200°, se transforme en *acide indoxylique :*

$$C^6H^4\Big\langle{}^{COOH}_{Az.H}\diagup CH^2-COOH = C^6H^4\Big\langle{}^{C(OH)}_{AzH}\Big\rangle C-CO^2H + H^2O$$

Acide indoxylique.

Cet acide indoxylique a été mis primitivement dans le commerce sous le nom d'*Indophore* et employé à l'impression en indigo. Par ébullition avec l'eau et oxydation, il fournit l'indigotine :

$$C^6H^4\Big\langle{}^{C(OH)}_{AzH}\Big\rangle C-CO^2H = CO^2 + H^2O + C^6H^4\Big\langle{}^{CO}_{AzH}\Big\rangle C= \quad (1)$$

La matière première mise en œuvre dans le procédé est d'un extrême bas prix et fort abondante, puisque, comme nous l'avons dit plus haut, on n'extrait même pas tout ce que contient le goudron : c'est le naphtalène.

Ici, il n'y a pas à s'inquiéter de la matière première : on est sûr de la trouver toujours en quantité plus que suffisante.

Le premier terme de passage entre le naphtalène et l'indigotine est l'acide phtalique.

(1) Pour simplifier l'écriture des formules, on n'a écrit que l'équation qui donne naissance à un seul des résidus qui se soudent pour donner l'indigotine.

Nous avons déjà parlé de la fabrication de ce produit à propos des Phtaléines. Le procédé appliqué est dû à M. Sapper. Il consiste à chauffer le naphtalène avec de l'acide sulfurique concentré, qui agit comme oxydant :

$$SO^3 = O + SO^2$$

CH CH
HC C CH
HC CH
CH CH
Naphtalène.

→

CH
HC C—CO²H
HC C—CO²H
CH
Acide phtalique.

Un heureux accident de laboratoire, survenu au cours des recherches systématiques poursuivies en vue d'obtenir par cette oxydation un rendement élevé, amena à découvrir que la présence du mercure favorise la réaction d'une manière toute particulière. C'est de cette façon qu'on prépare l'acide phtalique à un prix très inférieur à celui que donnaient les procédés employés précédemment.

Mais pour obtenir ce prix de revient très abaissé, il était nécessaire de ne pas perdre l'acide sulfureux dégagé en abondance dans la réaction, et de l'employer à la régénération de l'acide sulfurique en appliquant l'action inverse :

$$SO^2 + O \rightarrow SO^3$$

l'oxygène nécessaire étant emprunté à l'air atmosphérique.

C'est pour arriver à ce résultat qu'on a étudié et installé à l'usine de Ludwigshafen un nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique. Ce procédé, qui est destiné à révolutionner cette industrie, est basé sur l'application

industrielle de l'ancienne expérience classique consistant à produire l'anhydride sulfurique par action de l'oxygène sur l'acide sulfureux, en présence d'une *masse catalytique* constituée par de la mousse de platine, de l'amiante ou de la ponce platinée. C'est la mise en œuvre du procédé étudié, dès 1875, par M. Cl. Winkler.

En résumé, c'est uniquement l'oxygène de l'air qui intervient ici dans l'oxydation du naphtalène.

En possession de l'acide phtalique, on prépare l'*anhydride*; puis, par action de l'ammoniaque, la *phtalimide*

$$\text{(ring)}\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \qquad \text{(ring)}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>O \qquad \text{(ring)}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>AzH$$

Acide phtalique. Anhydride phtalique. Phtalimide.

La phtalimide, hydratée, donne l'*acide phtalamique :*

$$\text{(ring)}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>AzH + H^2O = \text{(ring)}\begin{matrix} COOH \\ COAzH^2 \end{matrix}$$

Celui-ci, traité par le chlore et la soude (réaction de Hofmann), fournit l'*acide anthranilique :*

$$\text{(ring)}\begin{matrix} COOH \\ COAzH^2 \end{matrix} + Cl + 3NaOH = NaCl + CO^3Na^2 + H^2O + \text{(ring)}\begin{matrix} CO^2H \\ AzH^2 \end{matrix}$$

Acide phtalamique. Acide anthranilique.

L'acide anthranilique, traité par l'acide monochloracétique, suivant une réaction générale, fournit l'*acide glycocolle-ortho-carboxylique :*

$$\text{(ring)}\begin{matrix} CO^2H \\ AzH^2 \end{matrix} + CH^2Cl.CO^2H = \text{(ring)}\begin{matrix} CO^2H \\ AzH.CH^2.CO^2H \end{matrix} + HCl$$

Étant données les quantités considérables d'acide mono-

chloracétique nécessitées par cette réaction, la Badische Anilin- und Sodafabrik fut amenée à installer les fabrications et de l'acide acétique et du chlore, par le procédé électrolytique.

Une fois en possession de l'acide phényl-glycocolle-ortho-carboxylique, reste à réaliser la fusion avec la potasse, à 200°, et l'oxydation de l'acide indoxylique résultant de cette fusion.

Cette réaction n'est pas d'ailleurs la partie la moins ardue du procédé ; elle a nécessité de très longues études avant de fournir des résultats satisfaisants.

Comme nous l'avons dit, l'acide indoxylique est employé en impression, sous le nom d'*Indophore*. Il rend les même services qu'on avait tirés précédemment du *Bleu propiolique* et du *Sel d'indigo*.

Tels sont les deux procédés actuellement pratiqués sur une échelle industrielle pour l'obtention de l'indigotine artificielle. Nous devons dire quelques mots d'une méthode découverte récemment et qui semble présenter, tout au moins pour un avenir assez proche, un vif intérêt.

Cette méthode a été découverte par M. Sandmeyer et brevetée par la maison Geigy, de Bâle.

3° Procédé Sandmeyer

On part de l'aniline et du sulfure de carbone qui, chauffés en solution alcoolique, fournissent la *thio-carbanilide :*

$$2C^6H^5.AzH^2 + CS^2 = CS\begin{cases} AzH.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^5 \end{cases} + H^2S$$

Cette thio-carbanilide est traitée en solution aqueuse par le cyanure de potassium et l'hydrocarbonate de plomb (blanc de céruse). On obtient ainsi un *nitrile :*

$$C^6H^5.Az = C\begin{cases} CAz \\ AzH.C^6H^5 \end{cases}$$

qui n'est autre que l'*hydrocyancarbodiphénylimide* décrite autrefois par M. Laubenheimer (1). En soumettant ce nitrile à l'action du sulfure d'amonium chargé de soufre, on obtient la *thioamide :*

$$C^6H^5.Az = C\begin{cases} C\begin{cases} =S \\ AzH^2 \end{cases} \\ AzH.C^6H^5 \end{cases}$$

C'est cette thioamide qui est réellement la matière première de la synthèse de l'indigotine. Traitée par l'acide sulfurique concentré, à une température voisine de 90°, elle se transforme en α-*anilide de l'isatine :*

$$C^6H^5.Az = C\begin{cases} C\begin{cases} =S \\ AzH^2 \end{cases} \\ AzH.C^6H^5 \end{cases} + SO^4H^2 =$$

Thioamide.

$$C^6H^4\begin{cases} CO \\ Az \end{cases}C.AzH.C^6H^5 + AzH^3 + SO^2 + H^2O + S$$

α-anilide de l'isatine.

Cette réaction est quantitative. Il suffit alors de faire agir le sulfure d'amonium sur cette α anilide de l'isatine pour obtenir l'indigotine.

Les matières premières employées pour réaliser cette fabrication sont donc l'aniline, le sulfure de carbone, la céruse et le cyanure de potassium. Seul, ce dernier est

(1) *D. chem. G.*, **13**, 2155.

d'un prix actuellement trop élevé pour que l'application du procédé soit rémunératrice. Elle le deviendrait le jour où le prix du cyanure de potassium serait suffisamment abaissé.

On peut aisément, par cette méthode, obtenir des homologues de l'α-anilide de l'isatine, et par suite des homologues de l'indigotine [Geigy, D. R. P. 113 978, 113 979, 113 980, 113 981, 119 831].

Les méthodes précédentes permettent également de préparer ces homologues de l'indigotine. On a obtenu la *diméthyl-indigotine*, la *diéthyl-indigotine*, l'*ortho-tolu-indigotine*, la *para-tolu-indigotine*, la *méta-xylyl-indigotine*, etc. Ces produits fournissent en teinture des nuances plus rouges que celles que fournit l'indigotine elle-même. On a été amené à en ajouter, en petite quantité, à l'indigotine pure, de manière à suppléer aux matières colorantes rouges de l'indigo naturel.

L'indigotine pure qu'on trouve actuellement dans le commerce titre environ 98 p. 100. Les usines la fournissent soit à l'état cristallisé, soit en poudre impalpable (*Indigo S*) obtenue par dissolution du produit cristallisé et précipitation dans l'eau.

Nous avons signalé plus haut les propriétés chimiques les plus marquantes de l'indigotine. Nous y reviendrons en traitant de l'application de cette substance en teinture et en impression.

L'indigo artificiel menace-t-il sérieusement le produit naturel ? Des avis opposés ont été émis sur cette question par des personnalités également autorisées. Dans une conférence qu'il a faite devant la Société chimique de Berlin, M. Brunck, directeur de la Badische Anilin- und Sodafabrik, tranche hardiment la question dans le sens de l'af-

firmative. Tel n'est pas absolument l'avis de M. Haller. D'abord, l'apparition du produit artificiel a eu pour effet de réveiller les producteurs d'indigo de leur indolente sécurité. De toutes parts on a entrepris des travaux systématiques ayant pour objet la recherche de méthodes d'extraction plus rationnelles et plus productives (Voyez 1re partie, p. 32). Ensuite le prix du produit naturel peut être progressivement abaissé devant la concurrence. M. Haller cite l'exemple d'un planteur de la Martinique qui estime que son indigo, titrant 70 p. 100 d'indigotine, ne lui revient pas à plus de 3 fr. le kilogramme.

La comparaison de la question présente avec celle de la garance ne serait pas justifiée. La garance demandait deux à trois années de culture ; la main-d'œuvre était coûteuse et les terrains avaient une grande valeur. Au contraire, l'indigofera peut donner deux à trois coupes par campagne ; sa culture se pratique dans des contrées où la valeur du terrain est infime et la main-d'œuvre à très bas prix. De plus, la matière colorante de la garance ne pouvait être extraite industriellement de la plante, tandis que l'extraction de l'indigotine se fait facilement à peu de frais.

C'est à l'avenir qu'il appartient de nous donner la solution de ce problème intéressant.

DIXIÈME FAMILLE. — COLORANTS DÉRIVÉS DES OXYCÉTONES ET DE LA XANTHONE

Le nombre des colorants artificiels appartenant à cette famille est peu élevé. Par contre, la plupart des produits naturels dont nous avons parlé plus haut doivent leurs

propriétés tinctoriales à des composés appartenant au groupe des oxycétones (*maclurine*), à celui des oxyxanthones ou à celui de la flavone (*hématine*, **brésiline**, *lutéoline*, *quercétine*, *rhamnétine*). Les connaissances étendues que nous avons aujourd'hui touchant la constitution de ces composés sont dues principalement aux beaux travaux de MM. Herzig, St. de Kostanecki, A.-W. Perkin junior et de leurs élèves.

Ces colorants ne sont pas substantifs pour les fibres animales ou végétales. On ne peut les employer qu'associés aux mordants métalliques. Les colorants artificiels dont nous allons parler sont tous dérivés du pyrogallol,

OH
OH
OH

Il y a plus de soixante ans que Robiquet découvrit le premier de ces colorants, le *Rufigallol*. Il l'obtint en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'acide gallique. Ce colorant teint la laine après mordançage au chrome.

1° OXYCÉTONES

Chromophore : $R-CO-R'\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ *en position ortho.*

GALLACÉTOPHÉNONE

Jaune d'alizarine C.

OH
OH OH
—CO — CH^3

Badische Anilin- und Sodafabrik.
D. R. P. 50238, 1889.

Ce colorant s'obtient en chauffant à 180° un mélange de pyrogallol et d'acide acétique en présence d'un agent déshydratant tel que le chlorure de zinc.

C'est une pâte jaune clair ou une poudre jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Elle teint le coton mordancé en alumine en jaune ; avec le mordant de chrome, elle fournit des nuances brun jaune ; avec le mordant de fer, des noirs. Les teintures sur alumine sont plus belles, mais moins résistantes à la lumière que les teintures sur chrome.

JAUNE D'ALIZARINE A

OH
OH
— CO —
OH

Trioxybenzophénone 2. 3. 4.
[Badische Anilin- und Sodafabrik.
D. R. P. 49149, 1889].

Il résulte de l'action des agents de condensation, tels que le chlorure de zinc, sur un mélange de pyrogallol et d'acide benzoïque, de chlorure de benzoyle ou de phénylchloroforme.

On chauffe pendant trois heures à 145°, en agitant constamment, un mélange de 50 kilogrammes de pyrogallol avec 50 kilogrammes d'acide benzoïque, et on ajoute, en plusieurs fois, 150 kilogrammes de chlorure de zinc fondu. La réaction achevée, on dissout le produit dans 300 litres d'eau bouillante ; on ajoute du noir animal et on filtre. La matière colorante se dépose par refroidissement.

Le produit commercial est une pâte jaune grisâtre, soluble dans l'eau bouillante. Il teint en jaune d'or le coton mordancé à l'alumine. Par action des sels de calcium, la nuance vire au jaune brun.

Sur mordant de chrome, on obtient un jaune brun.

C'est un colorant employé surtout en impression ; on imprime un mélange d'acétate d'alumine, de Jaune d'alizarine et de citrate ou de chlorure stanneux. Les nuances obtenues présentent la même solidité que celles que fournit l'alizarine.

JAUNE D'ALIZARINE W

Tétroxyphénylnaphtylcétone.
[Badische Anilin-und Sodafabrik. D. R. P. 49148, 1889.]

Ce colorant est fourni par la condensation de l'acide gallique avec l'α-naphtol. C'est une pâte jaune brun qui donne avec les mordants de chrome des nuances jaunes plus brunes que le Jaune A.

Un certain nombre d'autres colorants oxycétoniques ont été préparés ; mais ils n'ont point, jusqu'ici, trouvé d'applications.

2° XANTHONES

La xanthone répond à la formule

On connaît deux colorants naturels qui sont des dérivés de la xanthone : le *gentisine*, de la racine de gentiane, et l'*euxanthone* qui, combinée à l'acide glycuronique, constitue le *jaune indien*.

Il n'existe pas actuellement de colorants artificiels dérivés de cette matière.

ONZIÈME FAMILLE. — MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA QUINOLÉINE ET DE L'ACRIDINE.

La Quinoléine et l'Acridine sont des bases renfermant toutes deux un noyau pyridique :

CH

Az — Pyridine. Az — Quinoléine. Az — Acridine.

Comme on le voit, il y a entre la quinoléine et l'acridine le même rapport que celui qui existe entre le naphtalène et l'anthracène.

DÉRIVÉS DE LA QUINOLÉINE

Ces colorants ne sont pas obtenus par des méthodes générales ; chacun d'eux est obtenu par un mode de préparation particulier. D'ailleurs, à part le *Jaune de quinoléine*, ils n'ont guère d'application, présentant le double inconvénient d'être d'un prix élevé et de donner des teintures d'une extrême instabilité.

Tel est le cas de la *Flavaniline*, préparée par M. O. Fischer (1) en condensant l'ortho- et la para-amido- acétophénone en présence de chlorure de zinc :

AzH^2, — CO, CH^3 + CH^3, CO —, AzH^2 → Az, CH^3, AzH^2

Ortho-amido-acétophénone. Para-amido-acétophénone. Flavaniline.

(1) *D. chem. G.*, **15**, 1500; **19**, 1036.

C'est une base dont les sels monoacides sont solubles dans l'eau et teignent directement la soie et la laine en jaune, ainsi que le coton mordancé au tanin. Ces nuances sont extrêmement fugaces.

JAUNE DE QUINOLÉINE

Ce colorant, dont la constitution n'est pas fixée avec certitude, a été découvert par M. Jacobsen (1). On le dérive de la *quinaldine :*

CH^3
Az

base qui existe, comme nous l'avons dit, parmi les matières basiques du goudron de houille. Elle s'y trouve d'ailleurs mélangée à la quinoléine, et c'est le mélange de ces deux produits qu'on utilise pour fabriquer le Jaune de quinoléine. On la chauffe avec de l'anhydride phtalique, en présence de chlorure de zinc. D'après ce mode de préparation, on peut considérer la matière colorante comme la *quinophtalone :*

$— C = O$
$> O$
$— C = CH —$
Az

C'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qu'on emploie pour la coloration des vernis et de la cire.

Pour la rendre soluble, on la sulfone par action de l'acide sulfurique concentré, et on prépare le sel sodique

(1) D. R. P. 23188, 1882.

du dérivé sulfoné. A cet état, on en fait un emploi important pour la teinture de la soie, sur bain acide, en jaune verdâtre. Les nuances obtenues sont extrêmement solides à la lumière, aux acides et aux alcalis. C'est le meilleur substitut de la gaude.

ROUGE DE QUINOLÉINE

Ce colorant résulte de l'action de la quinoléine du goudron de houille (mélange de quinoléine, d'iso-quinoleine et de quinaldine) avec le trichlorure de benzyle ou phénylchloroforme,

$$C^6H^5 - CCl^3$$

D'après cela, il est naturel de lui assigner une formule voisine de celle des dérivés du triphénylméthane :

$$Cl - C \begin{cases} C^6H^5 \\ C^9H^6Az \\ C^9H^5.Az.CH^3 \end{cases}$$

Le rouge de quinoléine donne sur soie des nuances rouge cerise présentant un magnifique dichroïsme orangé. Malheureusement elles sont d'une extrême fugacité sous l'action de la lumière, ce qui fait qu'on a dû renoncer à son emploi. Il n'est utilisé que dans la fabrication des plaques sensibles pour la photographie.

A cette classe appartient également le *Bleu de quinoléine* ou *Cyanine*, obtenu en 1860 par Greville Williams en faisant agir la soude sur le corps fourni par la réaction de l'iodure d'amyle sur un mélange de quinoléine et de lépidine. Comme le Rouge de quinoléine, la Cyanine est d'une telle fugacité à la lumière qu'on ne l'emploie guère que dans la fabrication des plaques ortho-chromatiques.

D'après MM. Milher et Plöchl (1), le *Vert à l'aldéhyde* de Cherpin, préparé par action de l'hyposulfite de soude sur le *Bleu à l'aldéhyde* de M. Lauth, est également un dérivé quinoléique. Employé autrefois sur soie, il a été abandonné à cause de sa fugacité.

DÉRIVÉS DE L'ACRIDINE

Tandis que la quinoléine est incolore, l'acridine est généralement colorée et ses dérivés amidés sont des matières colorantes jaunes. C'est donc un chromophore plus énergique que la quinoléine.

Il y a une grande analogie de constitution entre les couleurs de ce groupe et les Pyronines, dérivés du diphénylméthane (p. 197). On peut, en effet, considérer l'hydro-acridine comme dérivant de l'ortho-diamidodiphénylméthane par perte d'ammoniac :

AzH² H²Az — CH² — → AzH, CH² + AzH³

Ortho-diamidodiphénylméthane. Hydro-acridine.

Les dérivés amidés de l'acridine se laissent aisément diazoter. Ils possèdent donc bien un groupe AzH² et ne peuvent avoir la forme quinonique qu'on peut admettre, avec M. Nietzki, pour les Pyronines, par exemple.

Une couleur d'acridine très anciennement connue est la *Phosphine* qui se trouve dans les résidus de fabrication de la fuchsine. L'oxydation des amines est donc un mode de formation de ce noyau.

(1) *D. chem. G.*, **24**, 1715.

On prépare encore des dérivés de l'acridine soit en chauffant sous pression les dérivés amidés de l'ortho-diamidodiphénylméthane avec les acides (Benzoflavine), soit en faisant agir la chaleur sur les Auramines substituées. Nous allons voir des exemples de ces modes de formation.

Les colorants dérivés de l'acridine donnent des nuances jaunes. Ils possèdent des propriétés basiques très accentuées et s'emploient sur coton associés au tanin et à l'émétique. Spécialement, la Phosphine est employée pour la teinture du cuir.

PHOSPHINE

(Jaune cuir, jaune de Philadelphie, brun cuir, nankin, chrysaniline.)

Az

AzH^2

C

$C^6H^4.AzH^2$ (4)

Amidophényl-amidoacridine
[Nicholson, 1862.]

Ce produit s'extrait des résidus de fabrication de la fuchsine (voyez p. 205). La *base du marron*, recueillie sur filtre, est dissoute dans l'acide chlorhydrique. A cette solution, on ajoute du nitrate de potassium. Le nitrate de la base prend naissance, et comme il est très peu soluble, il se précipite tandis que les autres matières colorantes restent en dissolution. Toutefois, le produit commercial est toujours plus ou moins impur ; il renferme encore de la fuchsine, du cerise, du grenat. C'est un mélange des deux produits en C^{19} et en C^{20}.

Il constitue une poudre jaune orangée, soluble dans l'eau. Il sert surtout à la teinture du cuir, quelquefois

pour l'impression du coton comme couleur rongeant.

En effet, la Phosphine n'est pas décolorée par les réducteurs. On la mélange à la poudre de zinc ou au sel d'étain, et on obtient des enlevages colorés.

Ces teintures sont fugaces à la lumière, assez résistantes aux alcalis et aux acides.

JAUNE D'ACRIDINE

Az
AzH^2 AzH^2,HCl
CH^3 CH^3
C
|
H

Chlorhydrate de diamido-diméthyl-acridine. [Leonhardt, D. R. P. 52324, 1889.]

Ce colorant est préparé en traitant la métacrésylène-diamine par l'aldéhyde formique en présence d'acide sulfurique. Il se dépose instantanément un produit de condensation cristallisé. On filtre celui-ci et on le chauffe pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau, à 150°. Enfin on oxyde à froid la solution du leucodérivé obtenu, au moyen du chlorure ferrique.

On obtient ainsi une poudre jaune qui donne sur soie et sur coton mordancé au tanin des jaunes verdâtres. Les teintures sur soie sont fluorescentes, fugaces à la lumière, résistantes au lavage.

ORANGÉ D'ACRIDINE

$$(CH^3)^2Az-C^{13}H^7Az(CH)-Az(CH^3)^2,HCl$$

Chlorozincate de tétraméthyl-diamido-acridine. [Leonhardt, D. R. P. 52324, 1889.]

Pour le préparer on chauffe comme ci-dessus, avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau à 150°, le tétraméthyl-tétramido-diphényl-méthane obtenu par condensation de la méta-amido-diméthylaniline avec l'aldéhyde formique. Le leucodérivé obtenu est oxydé par le chlorure ferrique, puis le colorant transformé en chlorozincate par action du chlorure de zinc.

Les teintures sur soie et sur coton mordancé au tanin sont jaune-orangé.

En remplaçant l'aldéhyde formique par l'aldéhyde benzoïque, la même fabrique a obtenu (D. R. P. 68908) l'homologue phénylé du colorant précédent, l'*Orange d'acridine extra*, qui donne sur coton mordancé au tanin des nuances plus rouges que le précédent.

BENZOFLAVINE

Formule développée : noyau acridinique (Az en haut) portant à gauche AzH^2 et CH^3, à droite AzH^2,HCl et CH^3, avec le groupe $C-C^6H^5$ en bas.

Chlorhydrate de phényl-diamido-diméthyl-acridine. [K. Œhler, D. R. P. 43720, 1887.]

On condense avec l'aldéhyde benzoïque la métacrésylène-diamine ; il se forme un dérivé de condensation :

$$C^6H^5-CH=Az-C^6H^3\begin{cases}CH^3\\AzH^2\end{cases}$$

qui, traité par le sulfate de méta-crésylène-diamine, fournit le tétramido-dicrésylphénylméthane.

$$C^6H^5.CH \begin{cases} C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} \\ C^6H^2 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

Ce dernier est traité en vase clos par l'acide chlorhydrique. La leucobase obtenue est ensuite oxydée par le chlorure ferrique.

La Benzoflavine est une poudre jaune brunâtre, soluble dans l'eau, qui teint le coton mordancé au tanin en un jaune analogue à celui que fournit l'Auramine. Il est assez résistant aux acides, mais fugace à la lumière.

La *Rhéonine* (Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 82989, 1894) est le *chlorhydrate de la tétraméthyl-triamido-phénylacridine*. Elle résulte du chauffage a 200° du chlorhydrate de méta-amido-phénylauramine. C'est une poudre brune qui possède des propriétés tinctoriales semblables à celles de la Phosphine.

La *Méthylphosphine* (Meister Lucius et Bruning, D. R. P. 65385, 1892) est obtenue en chauffant à 200° un mélange de para-toluidine, de chlorhydrate de para-toluidine et de méta-nitraniline, en présence de chlorure ferrique. Le produit commercial est le nitrate de la base.

La Société l'Industrie chimique, de Bâle, a préparé les *Phosphines brevetées G, R, M* (D. R. P. 79703, 1894). Ce sont des dérivés méthylés, obtenus par l'action de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique sur le Jaune d'acridine et la Benzoflavine.

Ces colorants donnent, sur coton mordancé au tanin, des nuances plus belles que la Phosphine, et aussi plus orangées.

DOUZIÈME FAMILLE. — COLORANTS THIAZOLIQUES OU THIOBENZÉNYLIQUES

Les colorants thiazoliques renferment le groupement d'atomes caractéristique :

$$\begin{array}{l} -C-S \\ \;\;| \qquad \quad > C - \\ -C-Az \!\!\!\!\! ^{\nearrow} \end{array}$$

Les premiers termes de cette série ont été découverts en 1879 par Hofmann (1). Ce savant les prépara en chauffant les anilides avec du soufre.

Plus récemment, M. Jacobsen (2) découvrit un autre mode de préparation, consistant à oxyder les thio-anilides par le ferricyanure de potassium. C'est de la sorte que MM. Gattermann et Pfitzinger (3) ont préparé le benzényl-tolumercaptan :

$$CH^3 - C^6H^3 \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown Az \diagup \end{array} C - C^6H^5$$

Ces composés simples sont incolores et n'ont que peu d'affinité pour les fibres textiles. La propriété tinctoriale ne leur est conférée que par l'introduction de groupes salifiables substitués en position para par rapport à l'atome de carbone relié à l'azote et au soufre.

C'est ainsi que l'introduction d'un groupe AzH^2 en para

(1) *D. chem. G.*, **12**, 2359.
(2) *Ibid.*, **19**, 1068.
(3) *Ibid.*, **22**, 424.

dans le noyau benzénique du benzényl-tolumercaptan fournit la substance mère des couleurs de ce groupe, la *déhydro-thio-para-toluidine :*

$$CH^3 \text{—} C^6H^3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagdown S \diagdown}{\diagdown Az \diagup\!\!\diagup} C \text{—} C^6H^4 \text{—} AzH^2$$

Déhydro-thio-para-toluidine.

Ce produit est peu coloré, mais possède une affinité très marquée pour les fibres végétales et animales. Si on provoque la condensation de plusieurs groupements moléculaires semblables, on finit par obtenir de véritables matières colorantes, telles que la *Primuline.*

La réaction utilisée pratiquement pour la fabrication des matières colorantes thiazoliques consiste en le chauffage des amines méthylées en para avec du soufre.

C'est ainsi que MM. Merz et Weith ont autrefois obtenu la *thio-para-toluidine* en chauffant vers 120-140° la para-toluidine avec du soufre, en présence d'oxyde de plomb dont le rôle était d'absorber l'hydrogène sulfuré qui prenait naissance :

$$2\left[C^6H^4 \langle {}^{CH^3}_{AzH^2} \right] + S^2 = S \langle {}^{C^6H^3 \langle {}^{CH^3}_{AzH^2}}_{C^6H^3 \langle {}^{CH^3}_{AzH^2}} + H^2S$$

Para-toluidine. Thio-para-toluidine.

M. Dahl, en 1888, reprit l'étude de cette réaction en eployant une quantité plus forte de soufre; en l'absence d'oxyde de plomb, il obtint une base colorée en jaune, dont la solution alcoolique présentait un dichroïsme bleu. A la même époque, M. Green obtint la *Primuline* en augmentant encore la quantité de soufre et opérant à température plus élevée, 200-250°.

L'étude théorique de ces colorants a été faite surtout par MM. Gattermann et Pfitzinger, qui ont fixé les formules de constitution de la déhydro-thio-para-toluidine et de la Primuline.

La Primuline et ses congénères sont des colorants à réaction basique ; leur couleur est jaune ; elles sont très peu solubles dans l'eau. Elles se dissolvent bien dans l'alcool, très bien dans l'alcool amylique.

Les sels qu'elles fournissent avec les acides sont dissociés par l'eau. Ce sont donc des bases faibles.

Par la sulfonation, elles donnent des *acides sulfonés* dont les *sels de sodium* sont aptes à la teinture.

Leur propriété la plus marquante et la plus intéressante leur vient de la présence du groupement AzH^2 libre. Grâce à ce groupement, elles peuvent être diazotées par action de l'acide nitreux. Les dérivés diazoïques ainsi obtenus sont susceptibles de se copuler aux amines et aux phénols. Il en résulte des matières colorantes substantives pour coton dont l'importance est aujourd'hui considérable, d'autant plus intéressantes que la diazotation peut s'effectuer sur la fibre.

PRIMULINE

(Jaune primuline, polychromine, sulphine, carnotine, thiochromogène, auréoline).

La Primuline résulte de la condensation, en présence de soufre, de deux ou trois molécules de déhydro-thio-para-toluidine. Le produit commercial est un dérivé sulfoné. On peut donc le représenter par l'une ou l'autre des formules suivantes :

$$CH^3.C^6H^3{<}^{S}_{Az}{>}C-C^6H^3{<}^{S}_{Az}{>}C-C^6H^3{<}^{SO^3Na}_{AzH^2}$$

ou

$$CH^3.C^6H^3\left<{S \atop Az}\right>C-C^6H^3\left<{S \atop Az}\right>C-C^6H^3\left<{S \atop Az}\right>C-C^6H^3\left<{SO^3Na \atop AzH^2}\right.$$

La base de la Primuline se prépare en chauffant avec du soufre la para-toluidine; on chauffe entre 220 et 250°. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et le mélange jaunit peu à peu.

Lorsque le dégagement gazeux cesse, la réaction est terminée. La masse jaune résultant de cette opération est pulvérisée, puis traitée par 4 fois son poids d'acide sulfurique à 30 p. 100 d'anhydride. On chauffe pendant environ cinq minutes, et on verse dans l'eau glacée. Il se précipite une poudre jaune, insoluble dans l'eau, constituée par le *dérivé sulfoconjugué*. Celui-ci est enfin transformé en *sel de sodium*, par action d'une solution de carbonate de soude.

Ce produit est une poudre jaune verdâtre, soluble en jaune dans l'eau. Cette solution teint le coton non mordancé, en bain neutre ou légèrement alcalin, en jaune verdâtre.

La *Chromine* (*R* et *G*) est un dérivé méthylé de la Primuline. On la prépare, soit en méthylant, puis sulfonant la base de la Primuline, soit en traitant la Primuline elle-même par l'iodure de méthyle.

La Primuline, comme nous l'avons dit, peut être diazotée après teinture.

En passant ensuite la fibre dans un *bain développateur* approprié, on obtient différentes nuances :

Avec la méta-phénylène-diamine, un *brun*

Avec l'α et le β naphtol, des *rouges ;*

Avec la résorcine, un *orangé;*

Avec le phénol et l'acide salicylique, des *jaunes ;*
Avec l'éthyl-β naphtylamine, un *rouge vineux ;*
Avec l'amido-diphénylamine, un *jaune verdâtre.*

Toutes ces teintures résistent au lavage, au savon et aux alcalis. Elles sont peu résistantes à la lumière.

THIOFLAVINE

CH^3, S, C, Az, Az, CH^3, CH^3, Cl

Cassella.
[D. R. P. 51738, 1888.]

La Thioflavine résulte du chauffage de la déhydro-thio-para-toluidine avec de l'alcool méthylique et de l'alcool, à 180°. On obtient ainsi la *Thioflavine T.* Par sulfonation de ce produit, on obtient la *Thioflavine S.*

C'est une poudre cristalline jaune, soluble dans l'eau. Sur coton mordancé au tanin, elle donne des nuances d'un jaune très pur.

Appliquée sur soie à l'état de dérivé sulfoné, elle donne un jaune verdâtre dichroïque. Ces nuances présentent une bonne résistance au chlore, mais sont peu solides à la lumière.

JAUNE CHLORAMINE

(Thiophosphine, oxyphénine.)

Ce colorant, dont la constitution est inconnue, est précieux pour la teinture des tissus mélangés. Il teint directement le coton en jaune et réserve la soie. On teint en bain alcalin.

Il a été obtenu par MM. Guinon, Picard et Jay (Br. fr. 209 519, 1890) et résulte de l'action des hypochlorites

alcalins sur la déhydro-thio-toluidine sulfonée ou la Primuline. Les teintures qu'il fournit résistent bien au chlore ainsi qu'aux alcalis ; assez bien à la lumière.

JAUNE DE THIAZOL

(Turmérine, jaune Clayton.)

Ce colorant est obtenu en faisant agir le dérivé diazoïque de la déhydro-thio-toluidine sulfonée sur le même composé non diazoté (Farbenfab. Bayer, D. R. P. 53 935. — Clayton Aniline C°, Br. angl. 14 207, 1890). C'est une poudre jaune, soluble dans l'eau ; cette solution teint le coton non mordancé, sur bain de savon, en un beau jaune verdâtre. Ces nuances sont d'ailleurs très peu stables à la lumière.

Le Jaune de thiazol n'est pas diazotable.

La *Nitrophénine* (Clayton Aniline C°, Br. angl. 24 870, 1893) a été obtenue en faisant agir sur la déhydro-thio-toluidine sulfonée le dérivé diazoïque de la para-nitraniline.

Le *Jaune alcalin R* (Dahl, D. R. P. 57 095, 1889) a été préparé par action du diazo de la benzidine sur la Primuline et l'acide salicylique.

Ce sont des colorants teignant directement le coton en jaune verdâtre ; les nuances obtenues sont peu stables à la lumière et aux alcalis.

DÉRIVÉS DE LA PRIMULINE DIAZOTÉE.

MIMOSA

La constitution de ce colorant (Geigy, D. R. P. 53 666) est inconnue. Il résulte de l'action de l'ammo-

niaque sur le dérivé diazoïque de la Primuline ; c'est probablement un dérivé diazoamidé. Il se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune brun, soluble dans l'eau ; il teint directement le coton en un jaune plus rouge que la Primuline, résistant au chlore et aux alcalis, assez résistant à la lumière.

JAUNE ORIOL

(Jaune pour coton R, jaune alcalin.)

OH — C_6H_3 — Az = Az — Primuline (COONa) [Badische Anilin- und Sodafabrik. D. R. P. 48465, 1888. Geigy. B. F. 192628.]

C'est le produit résultant de l'action de la Primuline diazotée sur le salicylate de sodium. Il se présente sous la forme d'une poudre brun rouge, qui teint le coton en jaune sur bain alcalin bouillant. On l'utilise surtout en impression, allié aux mordants de chrome.

Les teintures sont assez résistantes à la lumière et au savonnage.

En faisant agir le dérivé diazoïque de la Primuline sur la méta-phénylènediamine disulfonée, on a préparé l'*Orangé pour coton G* (Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 73 369, 1893) :

AzH^2, AzH^2 — C_6 — Az = Az — Primuline. (SO^3Na, SO^3Na)

Ce colorant teint directement le coton en jaune orangé.

Avec la méta-phénylène-diamine non sulfonée, on a

obtenu le *Benzobrun 5R* ou *Brun alcalin R* (Farbenfab. Bayer); avec la méta-toluylène-diamine, le *Rouge Atlas*.

En faisant agir sur l'orangé pour coton le dérivé diazoïque de l'acide méta-sulfanilique, on a préparé l'*Orangé pour coton R* qui donne, dans les mêmes conditions que l'Orangé G, des nuances rougeâtres sur coton.

Le *Terracotta F* (Geigy, Brev. français, 203 439) résulte de la copulation du diazoïque de la Primuline avec le produit obtenu en copulant l'acide diazonaphtionique avec la méta-phénylène-diamine. Il teint le coton en rouge brun.

GÉRANINE G

Ce colorant, obtenu par les Farbenfabriken Bayer (D. R. P. 73 359, 1893), résulte de l'action de la déhydro-thio-para-toluidine sulfonée diazotée sur le dioxynaphtalène sulfoné 1.8.4 :

$$CH^3 \cdot C^6H^3 \begin{matrix} \diagup S \diagdown \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix} C - C^6H^4 . Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (8) \\ SO^3Na & (4) \end{cases}$$

En remplaçant ce dioxynaphtalène par le β naphtol, on a préparé le *Rouge Stanley* (Clayton Aniline C°).

Ces colorants teignent directement le coton en rose jaunâtre et en rouge vif. Leur solidité à la lumière est assez bonne.

ERIKA B

Cette matière colorante et la suivante sont des dérivés de la déhydro-thio-métaxylidine. Celle-ci est diazotée,

puis copulée avec l'α-naphtol disulfoné 1.3.8. (Actienges. f. Anilinfab.; D. R. P. 63951, 1888).

La *Géranine 2B* (Farbenfab. Bayer, D. R. P. 73279, 1893) résulte de la copulation du diazoïque de la déhydrothio-métaxylidine sur le dioxynaphtalène sulfoné 1.8.4.

Ce sont des poudres rouge brun, solubles dans l'eau, qui donnent directement sur coton des roses très résistants à l'action de la lumière et du chlore.

TREIZIÈME FAMILLE. — MATIÈRES COLORANTES DE CONSTITUTION INCONNUE.

NOIR D'ANILINE

Soumise à l'action des agents oxydants, l'aniline donne, outre la Mauvéine, des matières d'abord vert foncé, puis noires, dont la constitution n'est pas déterminée. Elles semblent être des diazines et répondre à la formule $(C^6H^5Az)^x$. Elles sont insolubles ; on est donc obligé de les former sur la fibre même.

C'est Crace Calvert qui eut le premier, en 1860, l'idée d'appliquer une semblable matière colorante sur fibre par voie d'impression. Il donnait le nom d'*Emeraldine* à cette matière, qu'il obtenait par action du chlorate de potasse sur un sel d'aniline.

Kopp s'occupa également de ces produits ; mais c'est Lightfoot, d'Accrington, qui en 1863, réussit à obtenir un résultat industriel.

Il employait comme oxydant le chlorate de potasse, et ne tarda pas à remarquer que la présence d'un sel cuivrique était nécessaire à la réaction. Il imprimait un mé-

lange d'aniline, d'acide chlorhydrique, de sel ammoniac, de nitrate de cuivre et de chlorate de potasse. L'essor du nouveau procédé fut arrêté par ce fait que les sels acides de cuivre attaquaient les rouleaux des machines à imprimer, ainsi que la fibre. En 1864, M. Ch. Lauth pensa à employer le sulfure de cuivre, qui ne présente pas ces inconvénients. C'est son procédé qu'on suit encore aujourd'hui.

Les agents oxydants employés pour la production du noir d'aniline sont les chlorates et les chromates. L'aniline doit être introduite dans le mélange à l'état de sel.

La présence de certains métaux joue un rôle important dans la formation du noir d'aniline. Cette présence n'est cependant pas indispensable. Coquillon et Goppelsrœder ont obtenu du noir d'aniline en électrolysant le sulfate d'aniline avec des électrodes en charbon ; M. Rosenstiehl en a également préparé par l'oxydation des sels d'aniline au moyen des composés du chlore, en l'absence de tout métal.

Les métaux dont les sels interviennent dans la formation du noir d'aniline sont ceux qui donnent plusieurs séries de composés avec l'oxygène : cuivre, fer, manganèse, cérium, vanadium. C'est ainsi que le vanadium, pouvant passer par différents états d'oxydation, sert de véhicule à l'oxygène. Une quantité très minime de vanadium est suffisante : d'après M. Witz, une partie de vanadium peut servir à l'oxydation de 270 000 parties de sel d'aniline.

C'est le vanadium qui exerce l'action la plus énergique. Ensuite viennent le cérium, le cuivre, le fer et le manganèse.

On emploie du chlorhydrate d'aniline pur, préparé comme il a été dit plus haut. L'aniline employée doit être pure. On a constaté que l'oxydation des sels d'aniline pure fournit des noirs francs, tandis que l'aniline contenant de la toluidine ne donne que des bruns.

La nature du sel d'aniline n'est pas non plus indifférente. C'est avec le chlorhydrate qu'on obtient les meilleurs résultats. Avec les sels organiques, on n'obtient qu'une oxydation très imparfaite.

Le noir d'aniline jouit de propriétés basiques faibles. La base est noir violacé, les sels sont verdâtres; ils sont d'ailleurs facilement dissociés par l'eau.

Après sa formation sur la fibre, le noir d'aniline est susceptible de réagir de nouveau avec les oxydants, et principalement avec le bichromate de potasse acide. Il se transforme en un noir violacé, beaucoup plus résistant et moins sensible à l'action des acides. Cette nouvelle matière colorante est le *noir inverdissable.*

La formation du noir d'aniline s'effectue toujours sur fibre, aussi bien en teinture qu'en impression.

Nous y reviendrons donc dans la troisième partie.

MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES

Ces matières colorantes, dont la constitution, sans doute fort complexe, est encore inconnue, présentent un assez grand intérêt pour la teinture du coton.

CACHOU DE LAVAL

C'est le premier en date de ces produits. Il a été découvert en 1873 par MM. Croissant et Bretonnière, de Laval. Il se prépare par action du soufre en présence

de soude sur les matières les plus diverses : son, farine, paille, sciure de bois. C'est à cette dernière matière qu'on s'adresse de préférence. On forme une pâte avec une partie de sciure, deux ou trois parties de lessive de soude et on y incorpore de la fleur de soufre. Puis on chauffe vers 220 à 250° dans un four tournant. Il y a dégagement d'acide sulfhydrique et on extrait du four une masse poreuse, de couleur verdâtre, qu'on livre telle quelle au commerce.

Le cachou de Laval est très hygroscopique et doit être conservé à l'abri de l'humidité. Il se dissout dans l'eau, additionnée de soude ou de sulfure de sodium, en donnant une solution verdâtre. Cette solution teint le coton non mordancé, au bouillon, avec addition de sel marin. La nuance verdâtre obtenue vire au brun cachou par oxydation. Par action de bains montés avec des sels de fer ou de cuivre, on obtient des nuances plus foncée et aussi plus solides.

NOIR VIDAL

Le Noir Vidal, préparé, comme le cachou de Laval, par la Société des matières colorantes de Saint-Denis, a été découvert en 1893 ; on l'obtient en chauffant en vase ouvert du para-amido-phénol avec du soufre et de la soude, à une température voisine de 180°. Le produit obtenu s'emploie, comme le cachou de Laval, en bains alcalins additionnés de sel. Le coton se teint directement en un noir verdâtre qui, par oxydation au bichromate de potasse, vire au noir bleu franc.

Ce produit présente un haut intérêt pour la teinture en noir du coton. Il présente de nombreux avantages sur le

noir d'aniline qu'il tend à supplanter, surtout en Angleterre. En effet, son mode d'application est beaucoup plus simple que celui du noir d'aniline ; la teinture se fait en bain alcalin, ce qui produit le mercerisage de la fibre, tandis que la teinture en noir d'aniline, faite en bain acide, a pour effet de fatiguer beaucoup le tissu. De plus, il est très solide à la lumière et ne verdit pas.

THIOCATÉCHINES

A la même famille appartient la *Thiocatéchine*, obtenue par action du soufre et de la soude sur l'acéto-para-nitraniline ou l'acéto-dinitrobenzidine. Elle teint directement le coton en un brun rougeâtre.

En cuisant avec le soufre et la soude la métatoluylène-diamine ou la méta-xylène-diamine acétylées, on a obtenu la *Thiocatéchine N*, qui donne des nuances plus rouges que la précédente (Soc. mat. colorantes de Saint-Denis, Br. français 239 714, 1895).

Depuis l'apparition de ces colorants, et en présence du succès qu'ils remportèrent, toutes les usines se sont ingéniées à tourner les brevets Vidal, et depuis 1893 une quantité de brevets ont été pris pour l'obtention de colorants sulfurés pour coton.

La plupart de ces colorants renferment de l'azote et sont obtenus par la cuisson de dérivés nitrés ou amidés. Cependant, plus récemment, on en a préparé où l'azote n'existe pas, notamment en partant des dioxynaphtalènes.

Plusieurs de ces colorants nouveaux présentent un avantage sur le Noir Vidal. Tandis qu'avec celui-ci on n'arrive au noir que par une oxydation subséquente, avec

les autres on arrive directement au noir par simple teinture.

Nous citerons le *Noir solide B* de la Badische, obtenu à partir du dinitro-αα-naphtalène (1894) ;

Le *Vert italien* (1896), obtenu par chauffage du paranitrophénol avec un mélange de soufre, de soude et de sulfate de cuivre ;

Le *Brun-noir catigène* des Farbenfab. Bayer.

Le *Noir immédiat* de Cassella et les *Noirs autogènes* de Saint-Denis.

Ces matières colorantes peuvent être employées en impression. On met alors à profit leur propriété de se solubiliser par digestion avec du bisulfite de soude. Cette solution est épaissie convenablement, imprimée, puis vaporisée. Lors du vaporisage, le bisulfite se décompose et la couleur vient se fixer sur la fibre.

Enfin les couleurs sulfurées ont la propriété de mordancer le coton, c'est-à-dire qu'après avoir teint celui-ci en nuance claire avec un colorant sulfuré on peut ensuite teindre avec, par exemple, une couleur du triphénylméthane, du bleu méthylène, et obtenir des teintures aussi solides qu'avec les mordants usuels.

Cette propriété permet de remonter, par exemple avec du bleu méthylène, de la safranine, les noirs obtenus. Les teintures fournies par ces matières sulfurées sont extrêmement résistantes au savon et au foulon, ainsi qu'à la lumière.

GALLOFLAVINE

La Galloflavine est la matière colorante qui prend naissance quand on oxyde une solution alcoolique d'acide gallique par l'oxygène de l'air, en présence de

potasse caustique. Il se précipite un dérivé potassique de la Galloflavine, dérivé qu'on décompose par un acide (Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 37.034, 1886.)

C'est une pâte cristalline jaune verdâtre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Sur laine chromée, elle fournit des nuances jaune verdâtres, solides au savonnage et à la lumière, mais sans résistance à l'action des acides minéraux.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATION DES MATIÈRES COLORANTES

Dans cette troisième partie nous traiterons, très succinctement et d'une manière tout à fait générale, des divers modes d'application des matières colorantes dont il vient d'être parlé.

Trois cas peuvent se présenter dans l'application des matières colorantes sur fibre :

1° La matière colorante se fixe directement ;

2° La matière colorante ne se fixe que par l'intermédiaire d'un mordant ;

3° La matière colorante se forme sur la fibre même.

Nous consacrerons un chapitre à chacun de ces cas.

Tout d'abord il est nécessaire de consacrer quelques mots aux différentes fibres textiles sur lesquelles doit se faire l'application des couleurs.

CHAPITRE PREMIER

LES FIBRES TEXTILES

Les fibres se divisent naturellement, d'après leur origine, en trois classes :

1° *Fibres animales*, laine et soie;

2° *Fibres végétales*, coton, lin, chanvre, jute, ramie;

3° *Fibres minérales*, amiante, fils métalliques. Ces dernières fibres sont sans intérêt au point de vue qui nous occupe. Nous ne parlerons donc que des fibres animales et des fibres végétales.

LAINE

La laine est la toison de certains mammifères : moutons, chèvres de Cachemire, alpagas, lamas et vigognes.

Cette matière se distingue du poil en ce qu'elle n'est pas raide, mais ondulée, et par la propriété très nette qu'elle possède de se *feutrer* par le frottement et par le foulonnage.

C'est la laine du mouton qui est la plus employée. Les qualités de laines sont nombreuses; elles varient suivant les individus, le climat, l'élevage.

Vue au microscope, la laine offre des filaments en forme de tubes à surface écailleuse (fig. 25).

A l'extérieur, se trouve une *membrane épithéliale* formée de petites écailles se recouvrant les unes les autres. Sous ces écailles se trouve la *substance corticale.*

C'est cette dernière substance qui possède l'affinité pour les colorants ; la couche épithéliale en est à peu près dépourvue.

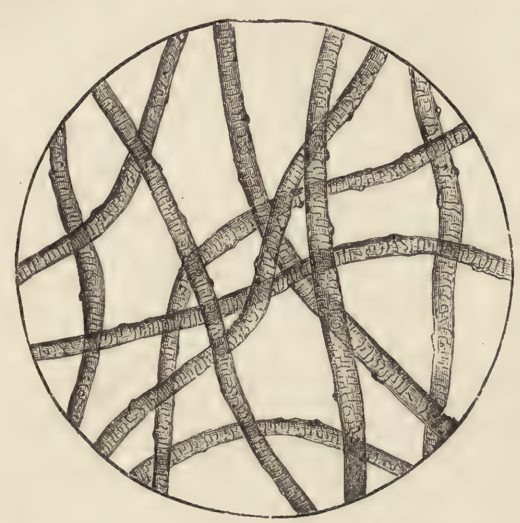


Fig. 25. — Laine. (Grossissement de 100 diamètres.)

La laine brute est imprégnée d'une matière très odorante, huileuse, le *suint*. Ce suint rend la laine imperméable aux liquides : il est donc nécessaire, avant tout autre traitement, de l'éliminer. C'est à quoi l'on arrive par la suite d'opérations qui porte le nom de *dessuintage*.

La laine bien purifiée possède en moyenne la composition chimique suivante :

Carbone	49,25
Hydrogène	7,57
Oxygène	26,66
Azote	15,86
Soufre	3,66

Il est très intéressant de remarquer la présence, en quantité notable, du soufre dans la laine. Cette quantité est variable avec les échantillons, et il n'est même pas probable que le soufre constitue une partie intégrante de la fibre. En soumettant la laine à des lavages convenables et réitérés, on peut amener la teneur en soufre à moins de 0,5 p. 100, sans que les propriétés caractéristiques du produit se trouvent sensiblement modifiées.

Calcinée, la laine augmente de volume, dégage des vapeurs ammoniacales en exhalant une odeur caractéristique. Elle laisse en général de 3 à 5 millièmes de cendres.

Les alcalis caustiques altèrent profondément la laine. Ils la dissolvent complètement et rapidement, surtout à chaud. Cette dissolution est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque. L'addition d'un acide à la solution provoque un dégagement d'hydrogène sulfuré, en même temps que la précipitation d'une matière qui paraît être de l'albumine.

Les carbonates alcalins en solutions concentrées exercent une action destructive analogue, quoique moins vive. En solutions étendues, ils modifient également la laine, la rendent plus dure et plus élastique.

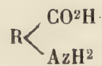
Seuls parmi les agents alcalins, le savon neutre, le borax et le carbonate d'ammoniaque sont sans action nuisible sur la laine.

Les acides dilués, loin d'exercer une action nuisible, viennent favoriser les phénomènes de la teinture. Ils provoquent un soulèvement des écailles imbriquées de la couche épithéliale, rendant plus facile l'accès du bain de teinture jusqu'à la couche corticale.

L'acide sulfureux respecte la fibre ; mais il s'y fixe énergiquement, rendant impossibles certaines teintures en tons clairs.

Enfin, le chlorure de chaux et l'eau de chlore ont encore une action intéressante. Ils modifient la texture de la fibre de telle façon qu'elle prend un toucher et un éclat rappelant ceux de la soie. Aussi, dans certains cas, chlore-t-on la laine avant de la teindre.

Au point de vue chimique, la laine joue, suivant les cas, tantôt le rôle d'acide, tantôt le rôle de base. C'est ainsi, comme nous l'avons dit, qu'elle peut décomposer certaines solutions de sels métalliques en fixant une partie du métal à l'état d'oxyde ou de sel basique. Pour expliquer ces propriétés, on a admis que la laine était constituée par des corps définis possédant la fonction d'acides amidés,



$$R<\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\end{matrix}$$

Mais cela semble controuvé par de récentes expériences.

Soie.

La soie est élaborée par diverses espèces de chenilles, notamment par le *Bombyx mori* qui vit sur le mûrier. Ce Bombyx est élevé en Chine, au Japon et dans le Midi de la France. La soie qu'il produit est dite *cultivée*. A côté de cette soie cultivée, on emploie actuellement des *soies sauvages*, produites notamment par le *Bombyx militta* et le *Bombyx Yama-maï*, qui vivent à l'état sauvage sur certains arbres, dans l'Inde et au Japon.

A l'encontre de la laine, la soie n'est pas organisée. Elle constitue une fibre jaune pâle, verte ou brune. Au microscope (fig. 26), elle apparaît comme un fil lisse,

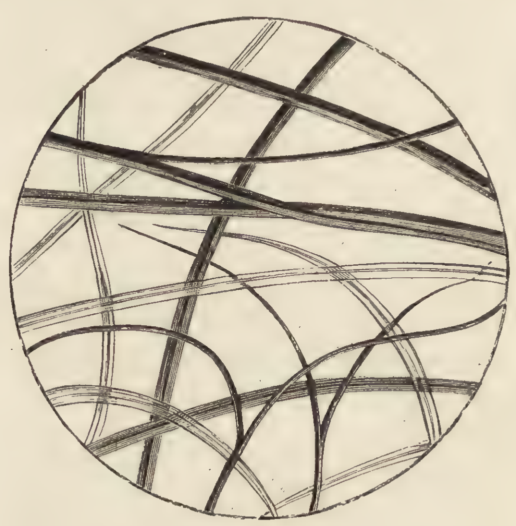


Fig. 26. — Soie. (Grossissement de 100 diamètres.)

cylindrique, amorphe, sans longueur déterminée et dépourvu de cavité intérieure.

Avant d'être propre à subir l'opération de la teinture, la *soie brute* ou *grège* subit une suite d'opérations qui ne peuvent être décrites ici.

La soie est extrêmement tenace, et en même temps très élastique. Quand on la mouille, elle se rétrécit notablement. On doit prendre des précautions, lors de la teinture, pour éviter ou, tout au moins, réduire au minimum ce raccourcissement.

On distingue dans la soie deux matières qui ont

reçu les noms de *fibroïne* et de *séricine*. La séricine paraît être un produit d'hydratation de la fibroïne. La fibroïne répond à la formule $C^{15}H^{23}Az^{5}O^{6}$; la séricine à la formule $C^{15}H^{25}Az^{5}O^{8}$. Comme on le voit, la soie ne renferme pas de soufre.

Par l'ensemble de ses propriétés chimiques, la soie se rapproche beaucoup de la laine. Comme cette dernière, elle est détruite par l'action des liqueurs alcalines. Cependant elle paraît ne point posséder de fonction basique, mais seulement une fonction acide.

Coton.

Le coton était connu en Égypte 500 ans avant Jésus-Christ; il semble avoir été utilisé dans les Indes et au Pérou de toute antiquité; c'est seulement vers 1772 qu'on commença à le travailler en Angleterre. Il nous arrive des Indes et des États-Unis.

Cette matière textile est constituée par le duvet qui enveloppe les graines de diverses plantes de la famille des Malvacées, qu'on cultive principalement aux Indes (*Gossypium arboreum, herbaceum*, *religiosum*) et en Amérique (*Gossypium hirsutum*).

La fibre du coton constitue un tube creux, sensiblement cylindrique, fermé aux deux bouts. Par la dessiccation, ce tube s'aplatit, se contourne, et ses bords présentent un bourrelet irrégulier plus ou moins parallèle à l'axe (fig. 27).

La paroi cellulaire des fibres du coton est constituée principalement par de la cellulose pure. La cellulose présente les propriétés chimiques d'un alcool polyatomique. Le coton ne jouit par conséquent, à l'encontre

des fibres animales, ni de propriétés basiques ni de propriétés acides.

Il ne fixera directement ni colorants acides ni colo-

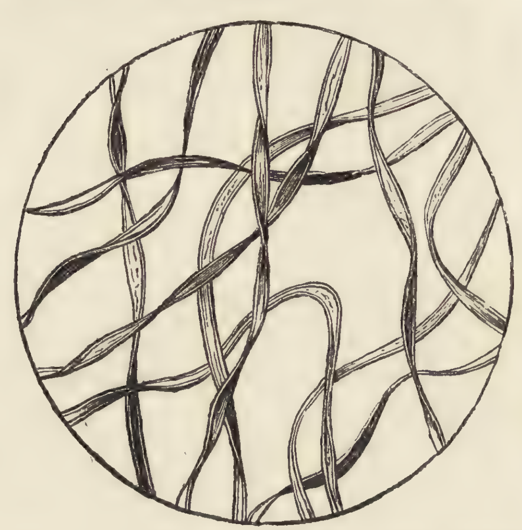


Fig. 27. — Coton. (Grossissement de 100 diamètres.)

rants basiques. La fixation des colorants substantifs sur coton n'a pas encore reçu d'explication simple.

Quant au phénomène du mordançage, on l'explique par le rôle osmotique de la paroi mince de la cellule. Par suite de cette action osmotique, les solutions de tanin, les solutions de sels métalliques sont dissociées et leurs constituants actifs, tanin et oxydes métalliques, sont retenus dans la masse.

Les alcalis étendus sont sans action sensible sur le coton ; les alcalis concentrés dissolvent la cellulose à chaud. Les solutions moyennement concentrées, à chaud, produisent dans la texture des tissus de coton une modi-

fication très intéressante et dont on tire heureusement parti en teinture. Le coton ainsi traité est dit *mercérise*. La mercérisation augmente, dans plusieurs cas, l'affinité pour les couleurs.

Les hypochlorites alcalins, agissant sur le coton, attaquent la cellulose et la transforment en *oxycellulose*. Cette oxycellulose jouit d'une grande affinité pour les colorants basiques ; elle en est dépourvue à l'égard des colorants acides. D'ailleurs cette oxydation est accompagnée d'un affaiblissement notable de la fibre ; c'est pourquoi il faut toujours, dans les opérations du blanchiment, surveiller avec grand soin l'application des hypochlorites.

Nous ne dirons rien ici des autres fibres végétales. Leurs propriétés, au point de vue de la teinture, sont sensiblement les mêmes que celles du coton.

CHAPITRE II

TEINTURE DIRECTE

A part quelques exceptions, c'est un mode d'application qu'on ne rencontre qu'avec les fibres animales. En effet, ici n'interviennent que les actions d'affinité chimique entre la fibre et le colorant, et nous avons vu que la cellulose était dépourvue des propriétés chimiques qui interviennent généralement en teinture.

Nous avons donné, en débutant, la classification des colorants artificiels d'après leurs caractères acides, phénoliques ou basiques.

La fixation des colorants basiques s'effectuera très aisément sur fibre animale, surtout sur soie, à cause de la réaction nettement acide de cette matière.

Les colorants acides se fixeront également bien sur soie et sur laine.

Enfin, les colorants phénoliques seront plutôt applicables sur mordants métalliques.

Les opérations de la teinture directe sont des plus simples. On dissout dans l'eau la matière colorante, on y manœuvre le textile à teindre en suivant la progression de la nuance, et lorsque l'intensité désirée est obtenue, on sort le tissu et on le rince.

On travaille généralement à chaud. Le plus souvent, on entre le tissu dans le bain tiède et on monte progressivement jusqu'au bouillon.

Il est bon que le tissu soit mouillé parfaitement avant son introduction dans le bain, afin que la solution de teinture se répartisse immédiatement et uniformément dans toutes les parties.

Il est nécessaire que la combinaison du colorant avec la fibre ne soit pas trop rapide. Si la couleur monte trop rapidement, il y a à craindre d'obtenir une teinture manquant d'unisson.

Nous ne pouvons parler ici du matériel de teinture,

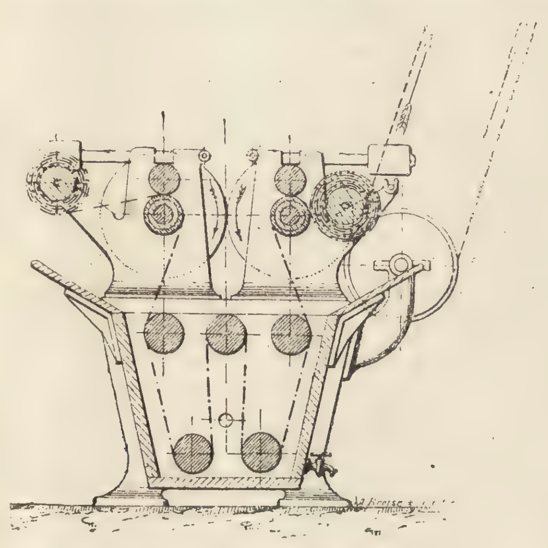


Fig. 28. — Double jigger (coupe).

matériel actuellement très perfectionné et grâce auquel on a pu réduire au minimum les frais afférents à ces opérations délicates. Les appareils diffèrent d'ailleurs selon qu'on travaille la fibre à l'état brut, le fil ou le tissu.

Pour les fibres à l'état brut, on se sert actuellement

d'appareils où la matière textile reste immobile tandis que le bain de teinture circule. Les fils se teignent en écheveaux, en bobines ou en canettes. Pour les tissus, on emploie des appareils constitués essentiellement par des combinaisons de rouleaux mobiles autour de leurs axes et sur lesquels circulent les pièces. La figure 28 représente un de ces appareils.

Afin d'obtenir des résultats parfaits, on ajoute au bain de teinture des substances qui régularisent, et qui accélèrent au besoin la fixation de la matière colorante sur la fibre. Ainsi, dans le cas des colorants acides on ajoutera de l'acide sulfurique, de l'acide acétique, de l'acide tartrique, de la crème de tartre, du bisulfate de soude. Ces substances agissent par leur réaction chimique.

Pour la même raison, lorsqu'il s'agira des matières colorantes basiques on ajoutera des corps à réaction faiblement alcaline : savon, carbonate de soude.

Enfin, dans d'autres cas, on diminuera simplement la solubilité du colorant dans l'eau du bain de teinture par adjonction de sels, tels que le sulfate de soude ou le sel marin.

Nous avons d'ailleurs indiqué, à propos de chaque colorant artificiel, les conditions les plus favorables pour son application.

CHAPITRE III

APPLICATION SUR MORDANTS

Nous avons précédemment donné la définition du mordançage. C'est une véritable opération de teinture, consistant à fixer sur une fibre une substance ou un mélange de substances qui ne sont point des matières colorantes, mais qui servent ensuite de lien entre la fibre et la matière colorante elle-même.

On croyait autrefois que les mordants avaient simplement une action corrosive, qu'ils ouvraient les pores de l'étoffe où la matière colorante pouvait alors s'introduire.

Depuis, l'étude des mordants a été entreprise par un grand nombre de savants et d'industriels.

Comme nous l'avons déjà dit, le mordançage n'est pas autre chose qu'une teinture, bien que la matière fixée soit le plus souvent incolore. D'après leur nature, les mordants se divisent en deux grandes familles, les *mordants inorganiques* et les *mordants organiques*. On les associe d'ailleurs le plus souvent ensemble. Nous allons les passer rapidement en revue.

A. — MORDANTS INORGANIQUES.

MORDANTS D'ALUMINE. — La base de ces mordants est l'alumine hydratée,

$$Al^2(OH)^6$$

Les opérations du mordançage en alumine ont toutes pour objet la fixation de ce composé sur les fibres. Les composés aluminiques qu'on emploie à cet effet sont : le sulfate d'alumine, l'acétate d'alumine, le nitrate d'alumine, l'aluminate de soude, l'hyposulfite, le fluorure et le sulfocyanure d'aluminium.

Deux méthodes sont employées pour arriver à fixer l'alumine sur la fibre :

La première méthode consiste à imprégner la fibre d'une solution d'acétate d'alumine; ceci fait, on la soumet à une température de 50 à 60°, en présence de vapeur d'eau. Le sel se dissocie, l'acide acétique est volatilisé, tandis que la base hydratée demeure combinée à la fibre. C'est le procédé généralement suivi en impression.

La deuxième méthode consiste à précipiter la base par un réactif approprié. On imprègne le tissu d'une solution aqueuse d'un sel d'alumine; puis on l'immerge dans une solution de carbonate de soude, de silicate de soude, de sulforicinate d'ammoniaque, de tanin ou de divers autres agents qui varient avec la couleur qu'on a à fixer. On obtient ainsi, à l'état de combinaison avec la fibre, soit de l'alumine gélatineuse, soit des dérivés aluminiques plus complexes.

Mordants de chrome. — L'emploi des mordants de chrome a été tout d'abord tenté par Camille Kœchlin. Le but à atteindre ici est encore la fixation sur la fibre soit de l'oxyde de chrome hydraté, soit de composés basiques.

Les dérivés du chrome qu'on emploie sont le bichromate de potasse, l'alun de chrome, l'acétate de chrome, le chlorure, le fluorure et le sulfate de chrome, le bisulfite de chrome.

L'oxyde de chrome est soluble dans les alcalis. Cette solution se coagule spontanément, en déposant de l'oxyde de chrome hydraté. La coagulation s'effectue presque instantanément en présence des matières organiques. C'est le procédé Horace Kœchlin, qui permet d'effectuer le mordançage à froid.

Dans d'autres cas, il suffit de faire subir à la fibre une ébullition prolongée au contact d'une solution d'un sel de chrome, de fluorure par exemple, pour obtenir le mordançage voulu.

Enfin, on peut aussi mettre à profit la facile réduction des chromates en présence des matières organiques. On emploie, par exemple, l'acide lactique. La fibre est traitée dans un bain bouillant renfermant du bichromate de potasse, de l'acide sulfurique et de l'acide lactique.

Le mordançage au chrome est aujourd'hui parfaitement étudié et a donné les plus heureux résultats.

Mordants de fer. — La fixation de l'oxyde de fer hydraté sur la fibre est comparable à la fixation de l'alumine. Le sel de fer le plus généralement employé à cet effet est l'acétate ou pyrolignite de fer. C'est un mélange d'acétate ferrique et d'acétate ferreux, qu'on emploie surtout en vue de l'application de l'alizarine. On arrive à la fixation de l'oxyde soit par la vaporisation, soit par la précipitation.

Mordants d'antimoine. — L'antimoine joue un rôle très important dans la fixation des couleurs basiques. On ne l'emploie d'ailleurs pas seul, mais en combinaison avec le tanin.

Le sel d'antimoine le plus employé autrefois était l'émétique, tartrate double d'antimoine et de potasse. Depuis, on a cherché à utiliser des composés d'un prix

moins élevé, parmi lesquels le chlorure d'antimoine, l'oxalate double de potasse et d'antimoine, le lactate, le fluorure. Cette question a été surtout étudiée par la fabrique de produits chimiques de Hæn, qui a préparé un certain nombre de combinaisons du fluorure d'antimoine avec les chlorures et sulfates de potassium et d'ammonium. Le *sel de Hæn* le plus employé répond à la formule $SbFl^3,SO^4(AzH^4)^2$.

L'antimoine ne joue aucun rôle par lui-même en teinture ; on l'emploie pour fixer le tanin sur les fibres végétales.

Nous ne dirons rien des autres mordants métalliques : nickel, plomb, étain, dont l'emploi est beaucoup plus restreint.

Le *sulfate de cuivre* a été essayé avec succès pour préserver certaines nuances de l'action destructive de la lumière.

B. — MORDANTS ORGANIQUES

Dans cette catégorie de mordants, nous trouvons les *matières tannantes* et les *mordants gras*.

Matières tannantes. — Ces produits ont un double rôle en teinture : ou bien ils servent au mordançage des fibres végétales, associés généralement à l'antimoine ; ou bien ils sont employés directement comme matières colorantes grâce aux acides qu'ils renferment, acides susceptibles de donner des sels métalliques colorés par précipitation sur la fibre.

L'étude chimique de ces composés n'est pas encore terminée. On y distingue cependant les *tanins* ou *acides tanniques* et les *acides galliques*.

Les tanins ont une saveur acerbe spéciale ; ils donnent

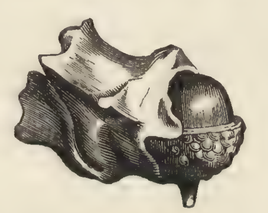
avec l'eau une solution à réaction acide, très astringente, qui fournit des précipités colorés avec les sels métalliques. Ces solutions précipitent également les albuminoïdes, la gélatine, l'amidon, les gommes.

Les acides galliques ne précipitent ni la gélatine, ni l'albumine.

Les matières tannantes s'extraient en général de l'écorce d'arbres tels que le chêne et le châtaigner ; on les tire aussi de certains fruits, ou encore d'excroissances qui se développent sur les tiges ligneuses à la suite de piqûres d'insectes particuliers.

Les extraits d'écorces qu'on trouve dans le commerce sont préparés avec le châtaignier, le chêne, le saule, etc. L'écorce des parties basses de l'arbre est plus riche en tanin que celle des parties élevées. L'écorce de châtaignier tient en moyenne de 7 à 10 p. 100 de tanin, l'écorce de chêne de 8 à 10 p. 100, celle de saule de 9 à 13 p. 100.

Le produit fourni par l'extraction au moyen de l'eau, dans des appareils convenables, est toujours plus ou moins coloré, en sorte qu'on ne peut songer à l'employer directement au mordançage quand on a en vue l'obtention de teintes claires. De là la nécessité de décolorer ces extraits.


Fig. 29. — Gallon de Hongrie.

Un certain nombre de procédés ont été proposés et appliqués. On emploie l'eau oxygénée, les hydrosulfites de soude et d'ammonium. C'est là une branche d'industrie très délicate et fort intéressante.

On extrait encore le tanin de la *noix de galle*. Cette noix est une excroissance produite sur les branches et

les feuilles de chêne par la piqûre d'un insecte du genre *Cynips*. On en trouve dans le commerce une grande variété qu'on désigne d'après leur origine. Les figures 29 et 30 représentent l'une le gallon de Hongrie, l'autre la galle couronnée d'Alep.

Ces décoctions de noix de galle sont surtout employées



Fig. 30. — Petite galle couronnée d'Alep.

pour l'obtention de noirs par combinaison avec les sels métalliques.

Signalons encore le *sumac*, riche surtout en acide gallique ; le *divi-divi*, écorce desséchée du *Cæsalpina coriaria*, arbre de l'Amérique du Sud ; le *Quebracho*, qui renferme de 12 à 18 p. 100 de tanin ; les *Myrobolans*, fruits de plusieurs espèces de *Terminalia* dont la teneur en tanin atteint 30 à 35 p. 100.

Mordants gras. — Sous ce nom, nous désignons les *huiles pour rouge turc* qu'emploie la teinture en alizarine. Ces produits résultent de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile de ricin.

On a également employé autrefois les *huiles tournantes*, qui provenaient de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olives. Cette fabrication des mordants gras est restée pendant longtemps un secret entre les mains de certains teinturiers. C'est Horace Kœchlin qui s'occupa, le premier, de l'étude de ces matières. On doit

une partie des travaux auxquels elles ont donné lieu à Scheurer-Kestner.

On traite l'huile de ricin par l'acide sulfurique, en évitant soigneusement toute élévation de température. Ensuite on lave la masse à l'eau chaude, puis à l'eau salée chaude. Après ce lavage, on neutralise partiellement par la soude, ou mieux par l'ammoniaque. Enfin on dilue avec de l'eau, de manière à avoir un produit qui renferme de 45 à 50 p. 100 de corps gras. Les produits qui ont une teneur en corps gras de 85 à 90 p. 100 sont désignés sous le nom d'*huiles doubles*. La composition chimique de ces produits est extrêmement complexe. Scheurer-Kestner y a caractérisé deux composés : l'un soluble dans l'eau, qui est un dérivé sulfoné; l'autre insoluble.

M. Juillard, qui a étudié plus récemment les réactions qui donnent naissance aux huiles pour rouge, a montré que l'acide ricinoléique, qui, combiné à la glycérine, forme les glycérides de l'huile de ricin, est susceptible de subir des polymérisations plus ou moins complexes. D'après son étude, l'huile pour rouge est un mélange de dérivés sulfonés des acides polyriciniques avec ces acides euxmêmes.

Le sulforicinate d'ammoniaque est employé dans la teinture en alizarine, concurremment avec les mordants métalliques. Son rôle semble être, grâce à sa nature acide, de fixer solidement sur la fibre les oxydes métalliques capables de former des combinaisons stables avec le colorant.

Nous avons, à propos de chaque colorant en particu-

lier, indiqué le mode de mordançage qu'il convenait de lui appliquer. Nous parlerons ici spécialement du mode d'application de l'alizarine.

APPLICATION DE L'ALIZARINE

L'alizarine est le type des *couleurs polygénétiques*, donnant des nuances différentes suivant les mordants auxquels on les associe. C'est surtout dans la teinture et l'impression du coton que son emploi est intéressant.

Teinture du coton en rouge turc. — On obtient le rouge turc en appliquant l'alizarine sur mordant d'alumine, fixé sur la fibre par l'intermédiaire du sulforicinate d'ammoniaque. Nous prendrons l'exemple d'une teinture sur tissu.

La pièce est d'abord passée dans un bain de sulforicinate à 10 p. 100; après cinq ou six passes dans ce bain, on sèche à la chambre chaude.

Ensuite on passe dans un bain d'acétate d'alumine à 5 p. 100 et on sèche de nouveau.

Après ce mordançage, on procède au *dégommage*, qui a pour effet de mettre en liberté, par voie de réaction chimique, l'alumine gélatineuse qui doit se fixer sur la fibre. On emploie comme bains de dégommage tantôt des bains de bouse de vache, tantôt des solutions de silicate de soude, d'arséniate de soude, de phosphite de soude. On opère à une température d'environ 50°.

Le tissu sortant du bain de dégommage est lavé et enfin passé dans le bain de teinture monté, par exemple, avec 2 kilogrammes d'alizarine en pâte à 20 p. 100 pour 100 litres d'eau.

Il est à remarquer que la présence de la chaux est

nécessaire dans ces bains de teinture. Cet oxyde joue un rôle actif dans la fixation de la matière colorante. La laque d'alizarine qui prend naissance renferme non seulement de l'alumine, mais aussi de la chaux. Avant de connaître ce fait, on était fort surpris de ne pouvoir obtenir de bonnes teintures dans certaines régions. Cela provenait de l'absence de chaux dans les eaux. Il est facile d'y remédier en ajoutant aux bains soit de l'acétate de chaux, soit de la craie précipitée.

On entre le tissu à froid et on élève progressivement la température jusqu'à 60-70°, dans l'espace d'une heure. On maintient pendant une demi-heure à chaud.

On lave au sortir du foulard ou de la cuve, et on étend dans une chambre chaude.

Ensuite, on procède à l'*avivage*, opération qui consiste à porter le tissu teint à l'ébullition, pendant deux heures, dans un bain monté avec du savon et du carbonate de soude. On termine par un lavage à fond.

On emploie aussi pour aviver les nuances de l'alizarine le chlorure d'étain, qu'on ajoute au savon et au carbonate de soude dans le bain d'avivage.

Pour l'impression, on prépare un mélange convenablement épaissi avec le mordant et la couleur. On imprime, on vaporise et on avive comme précédemment.

L'appareil à vaporiser se compose d'une chambre cylindrique pouvant se fermer hermétiquement, au moyen d'un couvercle convenablement maintenu par des boulons. Les pièces y sont disposées sur des supports convenablement placés, et la vapeur y est amenée de la chaudière par un tuyau de cuivre percé de trous.

C'est dans cette chambre que se développe la couleur. On vaporise pendant deux heures environ.

Il existe une quantité de recettes qui constituent des variantes de l'exemple général que nous venons d'indiquer.

En substituant à l'alumine le fer, on obtient des nuances violettes (paillacot violet, mordoré, grenat, lilas).

Avec le mordant de chrome, qui s'emploie surtout sur laine, on obtient des nuances modes, par combinaison avec le campêche et d'autres colorants.

APPLICATION DU CAMPÊCHE

Un autre cas d'application sur mordant que nous ne pouvons passer sous silence, étant donnée son importance, est celui de la teinture au moyen du campêche.

La décoction de bois de campêche est utilisée en grandes quantités, encore aujourd'hui, pour produire des noirs, des gris, des violets et des bleus.

La teinture au campèche s'effectue avec l'aide de mordants complexes. Pour obtenir des noirs grands teints, par exemple, pour les draps façon Sedan, on procède à un mordançage avec des sels de fer et de cuivre, ou avec des sels de chrome, d'alumine et de cuivre.

On opère, en général, avec deux bains successifs. Le premier est monté, par exemple, avec un mélange de bichromate de potasse, de sulfate de cuivre, d'alun et d'acide sulfurique. Le tissu y est porté au bouillon pendant un temps assez long. Le second bain est constitué par la décoction de campêche légèrement acidifiée.

Les recettes pour la teinture du campêche sont également extrêmement nombreuses.

On adjoint souvent à ce bois d'autres colorants, tels que le bois jaune, l'indigo (pied de cuve ou remontage), le noir d'alizarine.

On se sert également de produits qui permettent d'effectuer la teinture en un seul bain. Ces *noirs directs* s'obtiennent en portant à l'ébullition des solutions de campêche et de bichromate. Il se forme un précipité noir, soluble dans les acides : c'est ce précipité qui se trouve dans le commerce sous forme de pâte avec laquelle on peut monter des bains de teinture, avec adjonction, par exemple, d'acide oxalique et de tartrazine destinée à nuancer la couleur.

CHAPITRE IV

FORMATION DE LA COULEUR SUR LA FIBRE

Un exemple des plus importants de ce mode d'application nous est offert par la teinture et l'impression en indigo. Nous nous y étendrons avec quelque détail. Ensuite nous parlerons du développement sur fibre des colorants azoïques, et enfin de la teinture et de l'impression en noir d'aniline.

APPLICATION DE L'INDIGO

L'indigotine est insoluble dans l'eau et dans les dissolvants ordinaires. Aussi son application sur la fibre ne peut-elle être réalisée que par l'emploi d'un mode opératoire spécial, pratiqué d'ailleurs depuis les temps les plus anciens.

Comme nous l'avons dit, l'indigotine, soumise à l'action des agents réducteurs, en présence d'un alcali, est transformée en indigo blanc.

Cet indigo blanc est soluble dans les liqueurs alcalines ; à cet état, il possède pour les fibres, végétales ou animales, une certaine affinité. Ces fibres, immergées dans une solution d'indigo blanc, s'en imprègnent. Au sortir du bain, elles sont colorées en vert jaunâtre. Par exposition à l'air, l'indigo blanc est réoxydé et ramené à l'état d'indigotine qui se trouve ainsi précipitée au sein

même de la fibre, contractant avec toutes les particules de celle-ci une alliance étroite. Cette phase de l'opération porte le nom de *déverdissage*. La solution alcaline d'indigo blanc qui sert à la teinture est la *cuve*.

On n'a donc affaire ici, en réalité, qu'à une teinture par imprégnation mécanique. Mais cette imprégnation est tellement parfaite que les nuances obtenues peuvent être données comme des exemples de solidité. Le pigment, qui prend naissance au sein même de la fibre, est en effet insoluble dans l'eau, dans les alcalis, dans les acides faibles. En tons moyens et foncés, sa résistance à la lumière est parfaite. Aussi l'indigo est-il d'un usage universel et a-t-il bravé le temps et la mode, quelque délicate que soit son application. Seule, sa solidité au frottement laisse à désirer, ce qui n'est pas surprenant puisque la combinaison avec la fibre est purement mécanique, et non chimique. Cependant, le frottement n'a pour effet que d'enlever les couches superficielles de colorant; les couches internes n'en souffrent point.

Les teintures en indigo présentent un autre énorme avantage. Malgré des lavages répétés, elles conservent toujours leur nuance bleue, tandis que les colorants artificiels qu'on a tenté de lui substituer passent rapidement au gris.

L'indigo ne résiste pas bien au chlore, cet agent, ainsi que les oxydants en général, le transformant en isatine peu colorée.

Pour obtenir avec la cuve des nuances parfaites, on doit ne produire le dépôt de l'indigotine sur la fibre qu'à l'état de division le plus grand possible. On arrive à ce résultat en passant le tissu un grand nombre de fois successives dans des cuves de concentration moyenne,

chaque passe étant suivie d'un déverdissage. La teinture ainsi obtenue est bien supérieure à celle que fournirait un petit nombre de passes dans une cuve concentrée. Dans le premier cas, la teinture est produite par une superposition de couches minces, très ténues, faisant, par cela même, union intime avec la fibre; dans le second cas, on ne produirait que quelques couches de particules volumineuses et grossières, et la teinture ne présenterait aucune résistance au lavage ni au frottement.

Une autre considération vient encore à l'appui de ce qui précède. On peut admettre que l'indigotine, une fois fixée mécaniquement sur la fibre, subit, lors du nouveau passage à la cuve, une nouvelle réduction suivie d'une dissolution, et à cet état contracte avec le textile une union encore plus intime. Quelle que soit, d'ailleurs, la valeur de ces explications, le fait expérimental n'en reste pas moins acquis.

La teinture à la cuve s'applique dans tous les cas, sur les fibres animales comme sur les fibres végétales, sur les fibres brutes, sur les fils, comme sur les tissus. Pour la teinture de la laine, la cuve ne doit pas renfermer un excès d'alcali, qui a pour effet de ralentir le travail; cet excès d'alcali est, au contraire, nécessaire pour la teinture des fibres végétales. Nous allons voir d'ailleurs que, parmi les divers systèmes de cuves, il en est qui donnent de meilleurs résultats avec certaines fibres qu'avec d'autres.

L'état physique de la matière à teindre entre également en ligne de compte dans la manière de procéder. Par exemple, un fil peu tordu absorbera plus facilement et plus complètement la solution d'indigo blanc qu'un fil fortement tordu. On éprouvera donc plus de difficulté à

fixer l'indigo sur le coton en pièce, qui comporte des fils plus forts, que sur le coton en fils. De même, si on veut teindre des tissus très lourds et très épais, on n'obtiendra la pénétration voulue de la solution qu'en prolongeant la durée des passes et même en employant des dispositions mécaniques convenables.

L'action réductrice mise industriellement en œuvre pour produire la réduction de l'indigotine résulte soit d'un processus purement chimique, soit d'un processus biochimique.

Dans le premier cas, on emploie :

1° *La cuve au sulfate de fer ou à la couperose :*

2° *La cuve à la chaux et à la poudre de zinc ;*

3° *La cuve à l'hydrosulfite de soude.*

Ces cuves sont dites *cuves froides*, parce qu'elles travaillent à basse température. Dans le second cas, on se sert de la *cuve à fermentation*, appelée encore *cuve chaude*, parce qu'elle travaille à une température supérieure à la température ambiante.

Nous allons passer rapidement en revue ces diverses méthodes.

Avant d'être introduit dans la cuve, l'indigo naturel doit être broyé dans des appareils spéciaux et amené à l'état de poudre aussi fine que possible. L'action chimique se produit d'autant mieux et d'autant plus rapidement que la matière est à un état de division plus avancée. Cette préparation est inutile si l'on se sert des indigos raffinés du commerce ou de l'indigotine synthétique (Indigo S), qui se trouvent en poudre impalpable ou en pâte.

1° Cuve au sulfate de fer ou a la couperose

Elle est connue depuis le commencement du XVIIIe siècle. On y met à profit les réactions qui se passent entre le sulfate de fer, la chaux et l'eau.

La chaux réagit sur le sulfate ferreux en donnant du sulfate de chaux et de l'hydrate ferreux :

$$SO^4Fe + Ca(OH)^2 = SO^4Ca + Fe(OH)^2$$

C'est cet hydrate ferreux qui joue le rôle d'agent réducteur. En présence de l'eau, il amène l'indigotine à l'état d'indigo blanc, tout en se transformant lui-même en hydrate ferrique :

$$\underset{\text{Hydrate ferreux.}}{2\,Fe(OH)^2} + 2\,H^2O + \underset{\text{Indigotine.}}{2\,C^{16}H^{10}Az^2O^2} = \underset{\text{Hydrate ferrique.}}{Fe^2(OH)^6)} + \underset{\text{Indigo blanc.}}{C^{16}H^{12}Az^2O^2}$$

L'indigo blanc ainsi formé entre en solution à l'état de combinaison calcique.

Les cuves employées sont des récipients parallélipipédiques hauts et étroits, généralement en ciment, quelquefois en bois garni d'un enduit de ciment ou en fer. Les dimensions convenables pour une cuve d'une contenance de 830 litres sont approximativement : largeur, 65 centimètres ; longueur, 80 centimètres ; profondeur, 1 m. 60.

Les cuves doivent être placées dans un local qu'on puisse réchauffer en hiver, la température la plus convenable pour une bonne marche étant de 20 à 24°.

Les proportions indiquées dans l'ouvrage de la Badische Anilin- und Sodafabrik déjà cité, pour le montage d'une

cuve de 1000 litres à la couperose, sont les suivantes :

15 kilogrammes d'indigo pur en pâte à 20 p. 100, soit 5 kilogrammes d'indigo naturel à 60 p. 100 ;

18 kilogrammes de chaux vive ;

15 kilogrammes de sulfate de fer.

La chaux est au préalable éteinte et amenée à l'état de lait clair. Le sulfate de fer est dissous dans 50 litres d'eau à 50-60°.

L'indigo est délayé dans 30 litres d'eau à 60° ; on y ajoute le lait de chaux, puis la solution de sulfate de fer. Enfin on ajoute de l'eau de manière à parfaire un volume de 250 à 300 litres. Cette opération s'effectue dans un fût muni d'un couvercle. On couvre et on laisse reposer pendant quatre à six heures, en brassant de temps à autre.

Au bout de ce temps, la réaction est achevée. Le liquide a pris une belle couleur jaune ; à la surface nagent de minces pellicules cuivrées (*fleurée*), constituées par de l'indigotine réoxydée au contact de l'air. On l'introduit dans la cuve, préalablement remplie aux deux tiers d'eau froide, on brasse et on laisse déposer. La cuve est alors prête pour la teinture.

La cuve ainsi montée est une *cuve forte*. On peut préparer des cuves moins fortes en employant des quantités de produits proportionnellement plus faibles.

Au fond de la cuve se trouve un dépôt très abondant, constitué par l'excès de chaux, l'hydrate ferrique et les impuretés de l'indigo. C'est le *pied* de la cuve.

La cuve à la couperose ne s'emploie guère que pour la teinture des écheveaux et pour la teinture des articles réservés. L'atelier de teinture comprend un certain nombre de cuves, qui sont désignées sous les noms de *déblanchis-*

seuse, *forte déblanchisseuse*, *sous-corseuse*, *corseuse*, *finisseuse*. La cuve de préparation est la *cuve au râble*.

Le coton est au préalable débouilli, avec ou sans pression ; puis essoré ou tordu. On l'entre ensuite à l'état humide, d'abord dans la *déblanchisseuse* qui est la cuve la plus faible. On commence par enlever la *fleurée* qui nage sur la cuve ; ensuite on *pallie*, c'est-à-dire qu'on brasse le liquide, et on laisse bien tomber au fond tout le dépôt. Si on teignait sur une cuve trouble, le dépôt des hydrates ferreux et ferrique viendrait se déposer sur la fibre et on obtiendrait des nuances ternes.

Au sortir de la première cuve, on laisse déverdir l'écheveau à l'air après l'avoir bien tordu. Puis on fait de nouvelles passes sur les cuves de force croissante. Enfin on *avive*, par passage dans un bain renfermant 200 grammes d'acide sulfurique pour 100 litres d'eau.

La cuve à la couperose est également employée pour la teinture des articles réservés.

La réaction chimique que nous avons écrite n'est pas la seule à se produire dans les cuves, quelle que soit leur nature. Il se développe, à côté, des réactions secondaires dont l'effet est d'amener une destruction plus ou moins importante de l'indigotine. C'est dans la cuve à la couperose que ces réactions secondaires sont le plus développées. La perte de colorant atteint, en effet, au moins 20 p. 100. Une partie de cette perte vient de ce que l'indigotine passe dans la cuve sous forme insoluble, sans doute à l'état de combinaison avec le fer.

2° Cuve a la chaux et a la poudre de zinc

Cette cuve a été employée vers 1845. La poudre de zinc, en présence d'hydrate de calcium, fournit un *zincate de chaux* en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène qui réduit l'indigotine :

$$Zn + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Zincate de chaux.}}{ZnO^2Ca} + H^2$$

L'indigo blanc formé se dissout à la faveur de la chaux en excès.

C'est là l'équation simple de la réaction. Il est probable qu'il se passe en réalité des phénomènes plus complexes.

Cette cuve est aujourd'hui la plus pratiquée pour la teinture du coton par les appareils mécaniques dénommés *cuves à roulettes*. Ces cuves à roulettes ne peuvent être employées avec la cuve à la couperose, à cause du pied considérable qu'elle présente. Avec la cuve à la poudre de zinc, le pied est très faible et on n'a pas à craindre de voir le bain constamment troublé par suite du mouvement du tissu. Elle peut d'ailleurs servir aussi à la teinture du fil.

On emploie, dans ce cas, des cuves en ciment analogues à celles que nous avons décrites pour la cuve à la couperose, mais moins hautes.

La Badische Anilin- und Sodafabrik (*loc. cit.*) conseille le mode opératoire suivant pour le montage de la cuve au zinc, pour une cuve de 1000 litres.

Mélanger :

10 kilogrammes d'indigo pur en pâte à 20 p. 100 (ou

3^k,500 d'indigo naturel), avec 2 kilogrammes à 2^k,550 de poudre de zinc et 20 litres d'eau à 45° environ.

Puis, ajouter 5 kilogrammes de chaux vive, au préalable éteinte et mise en bouillie claire. Placer le mélange dans un tonneau et compléter à 100 litres avec de l'eau chaude ; couvrir et abandonner au repos, en brassant de temps à autre. Au bout de quatre ou cinq heures, la réduction est achevée, le liquide est jaune clair. On n'a plus qu'à le charger dans la cuve.

Au cours de la teinture, on fait des additions de chaux et de poudre de zinc lorsque le besoin s'en fait sentir, ce qu'on reconnaît à l'apparence du bain. La perte d'indigo dans cette cuve n'est guère que de 8 à 12 p. 100 lorsqu'on travaille bien.

3° Cuve a l'hydrosulfite de soude

L'hydrosulfite de soude a été découvert par Schützenberger qui, avec Lalande, dès 1872, proposa son emploi pour le montage des cuves d'indigo.

Ce composé prend naissance lorsqu'on fait agir le zinc sur une solution de bisulfite de soude. Il possède la propriété de réduire plus rapidement l'indigotine que ne le fait tout autre réactif. De plus, on peut l'employer en excès sans qu'il exerce une action destructive sur le colorant. Les pertes dans ce mode de travail ne dépassent jamais 1 à 2 p. 100 de l'indigo mis en œuvre.

Par contre, son emploi est plus délicat, car il se réoxyde à l'air avec une extrême rapidité. Ici, le réducteur est constitué par le liquide même de la cuve ; il n'y a pas en présence un grand excès de réactifs capables de compenser l'action oxydante de l'air.

La cuve à l'hydrosulfite, malgré les quelques difficultés que présentent son montage et son emploi, est la meilleure de toutes. D'abord, c'est celle où l'on a le moins de perte de colorant à supporter; ensuite, elle ne renferme aucun dépôt, et les pièces qui en sortent n'ont pas besoin de subir un traitement en bain acide, comme cela arrive avec les cuves précédentes.

Elle s'applique surtout à la teinture à la continue. On ne l'utilise généralement pas pour le fil.

Pour monter une cuve à l'hydrosulfite, on commence par préparer la solution du réducteur.

On mélange par exemple :

40 litres de bisulfite de soude à 38-40° B., 95 litres d'eau, et on y ajoute, en un quart d'heure, en brassant doucement :

3 kil. 500 de poudre de zinc empâtée avec 5 litres d'eau.

La température monte à 35° environ. Au bout d'une ou deux heures de repos, on soutire le liquide clair et on le verse dans un lait de chaux obtenu en éteignant 4 kil. 500 de chaux vive avec 10 litres d'eau. On brasse et ensuite on laisse reposer plusieurs heures. Enfin, on soutire la solution claire d'hydrosulfite et on la conserve dans des vases bien bouchés. Au lieu de soutirer simplement les liquides clairs, il est préférable de se servir du filtre-presse, qui permet de ne rien perdre du liquide utile.

On accroît la stabilité de l'hydrosulfite en y ajoutant 1 p. 100 de lessive de soude caustique à 25° B.

Cette solution est employée au montage de la cuve. Dans un fût d'environ 500 litres, on mélange :

75 kilogrammes d'indigo pur en pâte à 20 p. 100 (ou 25 kilogrammes d'indigo naturel);

40 litres d'eau chaude;

90 litres de soude caustique à 25° B.

On chauffe à 45° au moyen d'une injection de vapeur, on couvre et on laisse reposer une demi-heure. Ensuite on ajoute 280 litres de la solution d'hydrosulfite préparée comme il vient d'être dit, on brasse, et on maintient la température à 45°.

Pour se rendre compte de la progression de la réduction de l'indigo, on plonge une plaque de verre dans le liquide, on la retire vivement et on observe la couleur de la liqueur qui s'en écoule, ainsi que la rapidité avec laquelle s'accomplit le déverdissage. La cuve est bonne lorsque la liqueur qui s'écoule de la plaque de verre est jaune et qu'elle met vingt-cinq à trente secondes pour déverdir. On n'atteint ce résultat qu'en ajoutant, par petites portions, de nouvelle solution d'hydrosulfite.

Une cuve contenant trop d'alcali et d'hydrosulfite ne déverdit que très lentement. De plus, elle ne peut fournir de teintes foncées, le liquide qui s'écoule dissolvant une partie de l'indigo qui s'était d'abord fixé.

La cuve mère ainsi montée peut servir à charger une cuve à roulette de 5 000 litres. On y charge 4000 litres d'eau à environ 26°, puis 6 à 8 litres de solution d'hydrosulfite destinée à désoxygéner l'eau. On pallie et on ajoute la cuve mère.

Comme nous l'avons déjà dit, la cuve à l'hydrosulfite est celle qui se prête le mieux à la teinture du coton à la continue. C'est également la meilleure pour la teinture du fil en bobines et en canettes.

Le déverdissage s'effectue moins rapidement qu'avec les cuves à la couperose ou à la chaux et à la poudre de zinc. Aussi, dans la teinture à la continue, la course de

déverdissage doit-elle être plus grande que lorsqu'on travaille avec ces dernières cuves.

4° Cuve a fermentation

La cuve à fermentation a une origine extrêmement ancienne. C'est encore elle qui joue aujourd'hui le principal rôle dans la teinture de la laine. Cependant, en Angleterre, elle se trouve aujourd'hui remplacée pour cet usage par la cuve à l'hydrosulfite.

Le travail de réduction de l'indigotine à l'état d'indigo blanc est ici accompli par des bactéries particulières. Ces bactéries sont amenées dans la cuve par l'air, l'indigo, le son, la garance et le pastel qui entrent également dans la composition de la cuve. On adjoint encore à la cuve des matières sucrées, notamment de la mélasse qui, avec le gluten et l'amidon du son, les matières extractives du pastel et de la garance, leur servent d'aliments. On opère naturellement en présence de chaux, qui a pour but d'amener à l'état soluble l'indigo blanc engendré par le travail des bactéries.

On se sert encore de la *cuve bâtarde*, dans laquelle on adjoint à l'indigo du pastel et de la garance.

Il se passe dans la cuve à fermentation des phénomènes extrêmement complexes. Aussi sa conduite est-elle d'autant plus facile et plus sûre que son volume est plus grand. On ne trouve guère de cuves de cette nature, dont la capacité soit inférieure à 2 000 litres ; on en voit souvent de 15 000 litres.

A cause également de la complexité de ces phénomènes, la conduite de la cuve à fermentation est délicate et nécessite une grande habitude de la part des ouvriers.

Le montage de la cuve se fait avec de l'eau chauffée vers 70° ; on y introduit successivement le pastel, du son, de la soude Solvay, de la chaux vive, de la garance, et enfin l'indigo broyé et empâté avec de l'eau. Pendant la suite des opérations, on *alimente* la cuve avec de la mélasse, du son, de la garance, de la chaux, et, dans certains cas, de la soude.

La fermentation n'est en pleine activité qu'au bout de trente ou trente-six heures. La meilleure température de marche est d'environ 50°. La cuve en action est limpide, jaune ; son odeur est piquante et rappelle celle de la méthylamine. On teint par passes successives, comme avec les cuves précédentes. La durée d'une cuve est d'environ cinq mois.

La cuve à fermentation est soumise à certaines maladies, auxquelles il faut remédier dès qu'elles se déclarent. La plus fréquente est le *rebutage*, produit par la présence d'un excès de chaux. On peut le combattre par addition de son, lequel fermente immédiatement avec formation de produits acides qui neutralisent la chaux.

Nous ne pouvons nous étendre ici plus longtemps sur ces questions très intéressantes. Le lecteur désireux de les approfondir lira avec fruit le volume publié par la Badische Anilin-und Sodafabrik, *Indigo pur B. A. S. F.*, qui présente un exposé très complet des méthodes d'application de l'indigo.

FORMATION DES AZOÏQUES SUR FIBRE

Dans ce qui précède, nous avons déjà parlé de ce mode de teinture qui prend de jour en jour une extension plus considérable. Le mérite de cette application

nouvelle revient pour la plus grande part à la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, qui s'en est occupée d'une façon toute particulière.

Nous nous occuperons d'abord de l'application du *Rouge de para-nitraniline* qui peut servir de type de ce mode de travail. C'est au coton surtout qu'on l'a appliqué jusqu'ici.

ROUGE DE PARA-NITRANILINE

Le tissu est d'abord foulardé dans une solution alcaline de β-naphtol. On fait en même temps intervenir une solution de savon d'huile de ricin.

Le tissu ainsi « teint en β-naphtol » est séché et passé dans le *bain développeur*; celui-ci est constitué par une solution du diazoïque de la para-nitraniline.

Cette solution se prépare au moyen de la para-nitraniline, du nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique, en observant les précautions indiquées précédemment. Lors du passage du tissu dans le bain de diazoïque, le corps azoïque insoluble se précipite sur la fibre et s'y combine. On donne plus de solidité à la teinture en passant le tissu, après le développement, dans un bain monté avec du savon d'huile de ricin. Ensuite on rince et on sèche.

Le Rouge de nitraniline offre un éclat et une pureté de nuance au moins comparables à ceux du Rouge turc. Il lui est, par contre, très inférieur sous le rapport de la solidité à la lumière, au savonnage et au chlore. Cependant, étant donnée la facilité de son application, il ne peut manquer de faire aux rouges d'alizarine une sérieuse concurrence.

On a livré au teinturier une pâte, la *Para-nitraniline C en pâte*, qui est un mélange de para-nitraniline

avec la quantité convenable de nitrite de soude. On n'a qu'à monter le bain développeur avec cette pâte et de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

La Badische Anilin- und Sodafabrik a préparé le *Rouge de nitrosamine* dont nous avons parlé également. Le tissu, foulardé dans la solution alcaline de β-naphtol, est passé dans un bain développeur monté avec ce Rouge de nitrosamine, de l'acide chlorhydrique et de l'acétate de soude.

Le *Rouge nitrazol* et le *Rouge azophore* sont des produits analogues au précédent.

Ces colorants peuvent être employés en impression. Si on mélange, par exemple, le Rouge de nitrosamine avec une solution alcaline de β-naphtol, aucune coloration ne se produit. On peut épaissir convenablement et imprimer ce mélange. Pour provoquer la formation de la matière colorante, il suffit de soumettre le tissu au vaporisage. La transformation de la nitrosamine en diazoïque s'effectue, et celui-ci réagit immédiatement sur le β-naphtol pour donner naissance au colorant.

COULEURS DIAMINES

Nous avons vu que les colorants amido-azoïques peuvent être à nouveau diazotés et copulés avec les amines ou les phénols. Il en est de même des colorants thiobenzényliques, tels que la Primuline. Cette faculté de subir une nouvelle diazotation peut être utilisée après fixation du colorant sur la fibre. Dans la nomenclature des colorants qui constitue la deuxième partie, nous avons signalé ceux qui la possèdent.

La teinture aux couleurs diamines comprend trois opérations :

1° *Teinture* avec l'amine ou le colorant amido-azoïque ou thiobenzénylique ;

2° *Diazotation*, qui s'opère en manœuvrant le tissu teint dans un bain de nitrite de soude acidulé par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique et maintenu à basse température ;

3° *Développement* : le tissu, tel qu'il sort du bain de diazotation, est passé dans la solution du phénol ou de l'amine qui doit être copulée avec le nouveau diazoïque.

Le nombre des développeurs actuellement dans le commerce est déjà considérable. Ce sont le β-naphtol, l'α-naphtol, la résorcine ; le chlorhydrate de méta-phénylène-diamine, le chlorhydrate de para-amido-diphénylamine, l'amido-naphtol sulfoné, etc.

Ces composés sont principalement employés pour l'obtention de bleus et de noirs sur laine.

IMPRESSION DES AZOÏQUES PAR LA LUMIÈRE

Les dérivés diazoïques et tétrazoïques sont susceptibles de donner avec le sulfite de soude des combinaisons moléculaires,

$$R-Az=Az-SO^3Na$$

qui ne possèdent plus la propriété de se copuler en formant des matières colorantes.

Ces combinaisons sont détruites par l'action de la lumière. MM. Lumière et Seyewetz ont utilisé cette propriété pour produire des dessins sur tissus.

Le tissu est foulardé d'abord dans la solution du phénate

alcalin ou de sel de l'amine; ensuite dans la solution du diazosulfite alcalin. Après ce traitement, il est généralement coloré en jaune. On l'expose à la lumière sous un écran ou sous un cliché photographique. Après un temps d'exposition convenable, on lave à l'eau bouillante qui élimine le mélange non impressionné, tandis que le colorant reste fixé sur les autres parties du tissu.

Un autre mode d'impression est basé sur ce fait que la lumière décompose les dérivés diazoïques, stables dans les conditions ordinaires. Le tissu est imprégné de la solution du diazoïque, puis séché et exposé à la lumière dans certaines de ses parties. Ainsi préparé, il peut être soumis à deux sortes de développements. Le produit de décomposition par la lumière est un phénol : en passant dans un bain de diazoïque, on formera le colorant sur les parties réduites par la lumière. Si, au contraire, on passe en bain d'amine ou de phénate alcalin, le colorant ne se formera que sur les parties préservées de l'action de la lumière.

NOIR D'ANILINE

A cause de son mode de formation, le noir d'aniline ne fut tout d'abord utilisé qu'en impression. Nous avons donné plus haut la théorie de sa formation.

Pour l'impression, on imprime le mélange de sel d'aniline, de sulfure de cuivre ou de sel vanadeux et de chlorate de soude, et on expose à la chambre chaude. On termine par un bain de bichromate qui rend le noir plus beau et plus solide. Enfin on savonne.

Pour la teinture en pièces, on peut procéder de deux façons différentes :

1° On monte un bain avec du chlorhydrate d'aniline, du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, et on y manœuvre le tissu d'abord à froid, puis à chaud. Le noir se forme lentement sur la fibre ; la nuance est d'abord verdâtre, puis vert foncé, puis noire. Un deuxième pas-

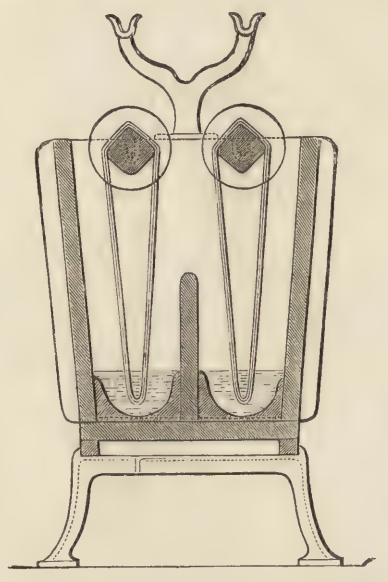


Fig. 31. — Machine pour la teinture en noir d'aniline.

sage en chromate acide donne plus de solidité à la nuance. On a alors, après savonnage, le *noir inverdissable*.

Ce bain ne peut guère être employé qu'avec des machines, car il est extrêmement acide et exercerait une action dangereuse sur les mains des ouvriers. La figure 31 représente une de ces machines.

2° La fibre est imprégnée d'une solution de chlorhydrate d'aniline additionnée de chlorate de soude et d'un composé métallique : fer, cuivre, vanadium. On l'expose alors dans une chambre d'oxydation ; quand elle en sort, elle est vert sombre. Par un passage en bain de bichromate acide, elle vire instantanément au noir.

ERRATA

Page 20, ligne 2 en remontant : au lieu de *Gercitrin*, lire *Quercitrin*.

Page 35, équation de la transformation de l'indigotine en isatine, dans le premier terme : au lieu de O^2, lire O^4.

Page 70, point de fusion du *para-xylène* : au lieu de + *150°*, lire + *15°*.

Page 77, légende de la figure 15 : au lieu de *Croupier*, lire *Coupier*.

Page 104, ligne 1 : au lieu de *Quand tout le naphtalène*, lire *Quand tout le nitro-naphtalène*.

Page 115, ligne 4 : au lieu de *azoxystilbène*, lire *amidostilbène*.

Page 124, au bas de la page, renvoi (1) : au lieu de *Shultz*, lire *Schultz* ; au lieu de *Tabellarièche*, lire *Tabellarische* ; au lieu de *Rünstlichen*, lire *Künstlichen*.

Page 251, au bas de la page, renvoi (2) : au lieu de *tuntomérique*, lire *tautomérique*.

Page 263, ligne 12 en remontant : au lieu de *insolubles*, lire *peu solubles*.

Page 273, équation de la transformation de l'acide ortho-nitrophénylpropiolique en indigotine : dans le premier terme de l'équation, il faut, au lieu d'*une*, *deux* molécules d'acide orthonitro-phénylpropiolique.

Page 278, équation de la transformation de l'indophore en indigotine, ajouter 1 atome d'oxygène.

Nomenclature des fabriques de matières colorantes citées dans le volume.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. { Berlin.
Saint-Fons (Rhône).

Badische Anilin- und Sodafabrik. { Ludwigshafen-sur-Rhin.
Neuville-sur-Saône (Rhône).

{ *Leopold Cassella & C°.* Francfort-sur-Mein.
Manufacture lyonnaise de matières colorantes. Lyon.

Chemische Fabrik vormals Sandoz & C°. Bâle.

The Clayton Aniline Company. Manchester.

L. Durand et Huguenin et Cie. Bâle.

Farbenfabriken vormals F. Bayer & C°. { Elberfeld.
Flers (Nord).

{ *Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning.* Hœchst-sur-Mein.
Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. Creil (Oise).

Farbenfabrik Dahl & C°.

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & C°. Mühlheim-sur-Mein.

Jean-Rod. Geigy et Cie. { Bâle.
Maromme (Seine-inférieure).

Kalle & C°. Biebrich-sur-Rhin.

Kinzelberger. Prague.

K. Œhler. Offenbach-sur-Rhin.

Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques.............. } Saint-Denis.

Société chimique des usines du Rhône. Lyon.

Abréviations usitées dans les renvois bibliographiques.

Ann. Chim. Phys.	Annales de chimie et de physique.
Ann. Chem.......	Liebig's Annalen der Chemie.
D. chem. G.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Brev. franç.	Brevet français.
D. R. P...........	Brevet allemand.
Brev. angl.......	Brevet anglais.

TABLE DES MATIÈRES

DEUXIÈME PARTIE.

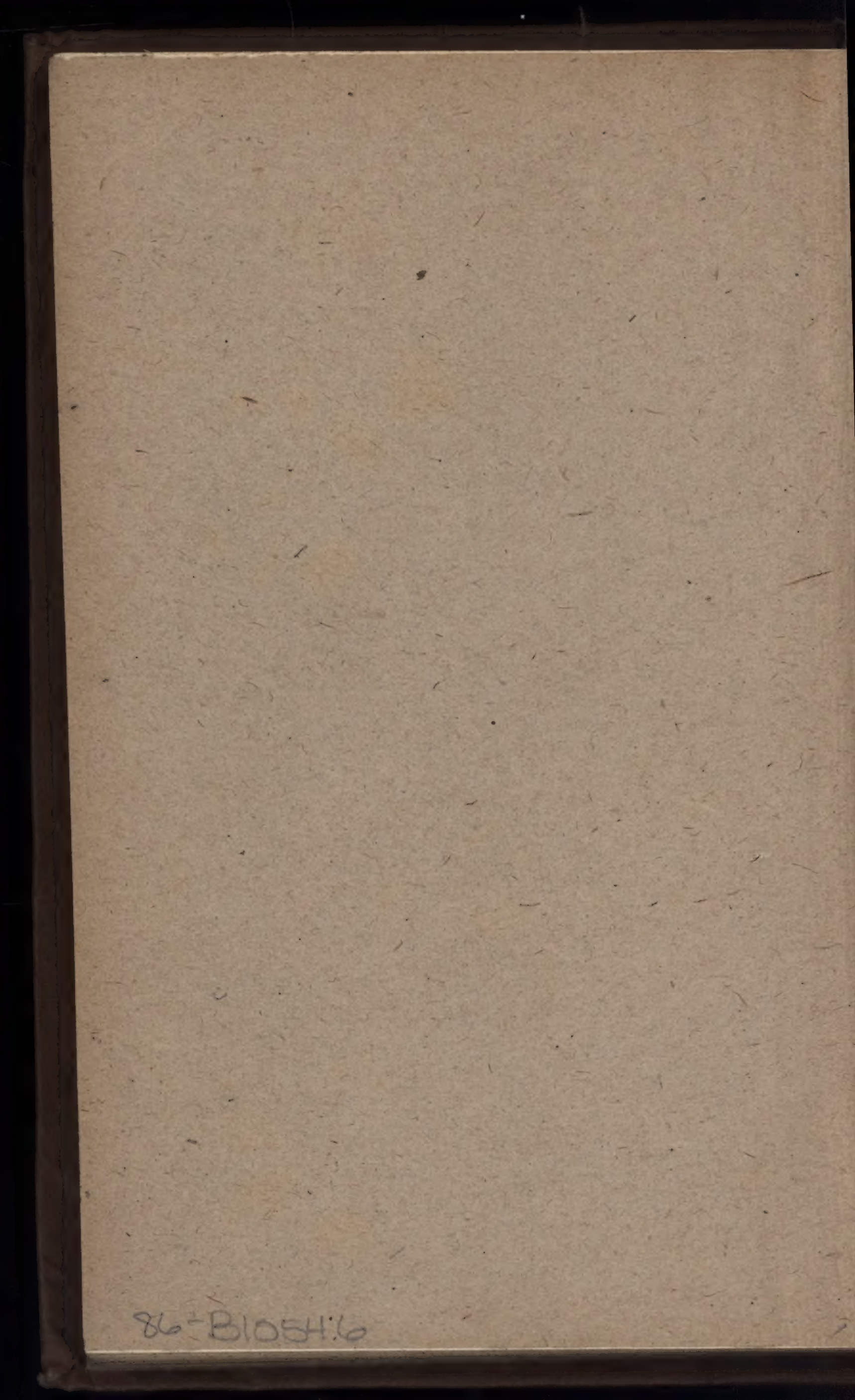
MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATION DES MATIÈRES COLORANTES

TABLE ALPHABÉTIQUE

1799-01. — Corbeil. Imprimerie Éd. Crété.


86-B1054:6

